

SÉRIE 1.208
N° D'ORDRE : 2.076

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Frajda GOMBINSKA

ÉTUDE DES CAPACITÉS AFFINITAIRES
COMPARÉES DES RADICAUX
CYCLIQUES ET ACYCLIQUES

Soutenu le **26 JUIN** 1929, devant la Commission d'Examen

M. BLAISE, *Président.*

M^{me} RAMART-LUCAS

M. MOUTON

} *Examineurs*

PARIS
SOCIÉTÉ GÉNÉRALE D'IMPRIMERIE ET D'ÉDITION
17, RUE CASSETTE, 17

—
1929

SÉRIE 1.208

N° D'ORDRE: 2.076

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Frajda GOMBINSKA

ÉTUDE DES CAPACITÉS AFFINITAIRES
COMPARÉES DES RADICAUX
CYCLIQUES ET ACYCLIQUES

26 JUIN

Soutenu le

Juin 1929, devant la Commission d'Examen

M. BLAISE, *Président.*

M^{me} RAMART-LUCAS

M. MOUTON

} *Examineurs*

PARIS
SOCIÉTÉ GÉNÉRALE D'IMPRIMERIE ET D'ÉDITION
17, RUE CASSETTE, 17

1929

Faculté des Sciences de l'Université de Paris

MM.

Doyen C. MAURAIN, *Professeur*, Physique du globe.
Doyens honoraires. P. APPELL, M. MOLLIARD.

Professeurs honoraires. . .

A. JOANNIS
H. LE CHATELIER.
H. LEBESGUE.
A. FERNÉACH.
A. LEDUC.
R. DONGIER.
E. HÉROUARD.

Emile PICARD . . Analyse supérieure et algèbre supérieure.
G. KOENIGS . . . Mécanique physique et expérimentale.
E. GOURSAT . . . Calcul différentiel et calcul intégral.
P. JANET Electrotechnique générale.
F. WALLERANT . . Minéralogie.
H. ANDOYER . . . Astronomie.
P. PAINLEVÉ . . . Mécanique analytique et mécanique céleste.
Gabriel BERTRAND. Chimie biologique.
M^{me} P. CURIE . . . Physique générale et radioactivité.
M. CAULLERY. . . Zoologie (Evolution des êtres organisés).
G. URBAIN Chimie générale.
Emile BOREL . . . Calcul des probabilités et Physique mathém.
L. MARCHIS . . . Aviation.
Jean PERRIN . . . Chimie physique.
Rémy PERRIER. . Zoologie (Enseignement P. C. N.).
H. ABRAHAM . . . Physique.
M. MOLLIARD . . . Physiologie végétale.
E. CARTAN Géométrie supérieure.
L. LAPICQUE . . . Physiologie générale.
E. VESSIOT. . . . Théorie des fonctions et théorie des transformations.

Professeurs

A. COTTON Physique générale.
J. DRACH Applications de l'analyse à la géométrie.
Charles FABRY. . . Physique.
Charles PÉREZ. . . Zoologie.
Léon BERTRAND . Géologie structurale et géologie appliquée
R. LESPIEAU. . . Théories chimiques.
E. RABAUD. . . . Biologie expérimentale.
P. PORTIER Physiologie comparée.
E. BLAISE Chimie organique.
P.-A. DANGEARD . Botanique.
Paul MONTEL. . . Mécanique rationnelle.
P. WINTERBERT. . Anatomie et histologie comparées.
O. DUBOSQ Biologie maritime.
G. JULIA Mathématiques générales.
A. MAILHE. . . . Etude des combustibles.
L. LUTAUD. . . . Géographie physique et géologie dynamique
Eugène BLOCH . . Physique théorique et physique céleste.
Henri VILLAT . . Mécanique des fluides et applications.
Ch. JACOB. . . . Géologie.
P. PASCAL Chimie minérale.
Léon BRILLOUIN. . Théories physiques.
V. AUGER Chimie appliquée.



E. PÉCHARD . . . Chimie (Enseigt. P. C. N.).	L. JOLEAUD . . . Paléontologie.
M. GUICHARD . . Chimie minérale.	M. JAVILLIER . . Chimie biologique.
A. GUILLET . . . Physique.	A. DUFOUR . . . Physique (P. C. N.).
C. MAUGUIN. . . Minéralogie.	F. PICARD . . . Zoologie (Evolution des êtres organisés).
L. BLARINGHEM . Botanique.	ROBERT-LÉVY . . Zoologie.
A. MICHEL-LÉVY. . Péetrographie.	L. DUNOYER. . . Optique appliquée.
A. DERNIMS. . . . Géologie.	A. GUILLIERMOND. Botanique (P. C. N.).
A. DENJOY Calcul différentiel et intégral.	A. DEBIERNE . . . Radioactivité.
H. BÉNARD Phsique (P. C. N.).	M. FRÉCHET . . . Calcul des Probabilités et Physique mathémat.
E. DARMOIS. . . Physique.	N. Chimie analytique.
G. BRUHAT . . . Physique.	
H. MOUTON . . . Chimie physique.	

Secrétaire. A. PACAUD.

A MES PARENTS



Digitized by the Internet Archive
in 2026

A MON MAÎTRE M. TIFFENEAU

Professeur à la Faculté de Médecine de Paris

En témoignage de respectueuse reconnaissance pour l'accueil si bienveillant que j'ai trouvé dans son laboratoire et pour l'intérêt qu'il n'a cessé de témoigner à mes efforts.



A MADemoiselle JEANNE LEVY

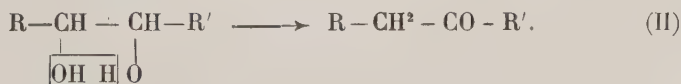
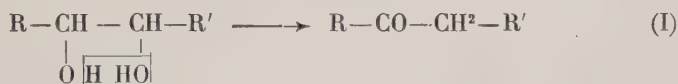
dont l'exemple et les conseils m'ont rendu tout travail attrayant et facile et dont l'affection a su me faire supporter plusieurs années d'éloignement des miens.

ÉTUDE DES CAPACITÉS AFFINITAIRES COMPARÉES DES RADICAUX CYCLIQUES ET ACYCLIQUES

INFLUENCE DE LA NATURE DES RADICAUX SUR LE MECANISME DE QUELQUES REACTIONS

INTRODUCTION

On sait que certaines réactions peuvent être modifiées dans leur orientation par la présence de radicaux différents. C'est ainsi que la déshydratation des glycols du type $R-CHOH-CHOH-R'$ peut conduire à deux cétones différentes suivant la nature des radicaux R et R' .



On a pu montrer que l'influence ainsi exercée par certains radicaux était fonction de leurs capacités affinitaires. On a constaté par exemple que lorsque R' est d'une capacité affinitaire plus grande que celle de R , notamment lorsque R' est un radical cyclique alors que R est acyclique, la réaction a lieu suivant le schéma I. On a fait des constatations analogues dans diverses autres réactions telles que l'isomérisation des oxydes d'éthylène et la fixation de IOH sur les liaisons éthyléniques. On dispose donc d'un certain nombre de types réactionnels dont on connaît bien

le mécanisme et avec lesquels on peut étudier l'influence des capacités affinitaires de divers radicaux.

Nous nous sommes proposé d'entreprendre une telle étude en recourant aux différentes réactions décrites ci-dessous, réalisées à partir de quelques dérivés présentant le même squelette carboné Ar-C-C-R dans lequel le radical Ar est tantôt un phényle, tantôt un anisyle, tandis que le radical R est alternativement un éthyle, un propyle, un isopropyle ou un benzyle.

Nous avons adopté pour cette étude les trois types de réactions déjà exposés ci-dessus : déshydratation des alcools, isomérisation des oxydes d'éthylène, fixation de 4OH sur les liaisons éthyléniques.

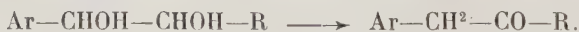
Nous avons en outre entrepris l'étude de l'influence exercée par les mêmes radicaux sur le mode d'élimination de HI dans les iodhydrines dérivées des glycols bisecondaires, lorsque celles-ci sont traitées par l'oxyde de mercure ou le nitrate d'argent.

Notre travail comprend donc deux parties distinctes que nous allons exposer successivement.

I. — Etude des capacités affinitaires comparées des radicaux cycliques et acycliques dans la déshydratation de glycols Ar-CHOH-CHOH-R , dans l'isomérisation des oxydes d'éthylène correspondants et dans la fixation de 4OH sur les dérivés éthyléniques Ar-CH=CH-R .

1) DÉSHYDRATATION DES GLYCOLS Ar-CHOH-CHOH-R . — Comme il a été rappelé ci-dessus à propos des glycols du type général R-CHOH-CHOH-R' , la déshydratation des arylalcoylglycols Ar-CHOH-CHOH-R pourrait théoriquement s'effectuer dans deux voies différentes suivant que c'est l'un ou l'autre des deux oxhydyles qui s'élimine.

Ce problème a déjà fait l'objet d'un certain nombre de travaux qui, après diverses discussions (1), ont montré que c'est toujours l'oxhydyle placé du côté du radical cyclique qui est éliminé



(1) TIFFENEAU et DAUFRESNE. C. A. Ac. Sc., 144, 1354 (1907).

BALBIANO. R. d. R. Ac. Lincei, 5^e série, 16, 477.

TIFFENEAU. C. R. Ac. Sc. 150, 118 (1910).

Ce fait n'avait d'ailleurs pas reçu d'explication. On se contentait d'en constater la réalité et, comme le faisait en 1907, M. Tiffeneau (1), de conclure que l'un des oxygènes, celui qui est le plus éloigné du phényle, est plus résistant que l'autre.

C'est seulement lorsque MEERWEIN (2) eut expliqué le mécanisme de la déshydratation des pinacones en appliquant les idées de WERNER sur l'affinité variable, que l'on pensa à attribuer aux radicaux substituants une influence sur le sens des réactions.

On admit alors que, dans la déshydratation des glycols bi-secondaires, l'oxhydyle éliminé est toujours celui qui se trouve fixé sur le carbone substitué par un radical à forte capacité affinitaire. Il s'ensuit que, d'après la structure du produit de déshydratation, on peut préciser la position de l'oxhydyle éliminé et en tirer par conséquent des conclusions sur les valeurs relatives des capacités affinitaires des radicaux substituants.

Nous nous sommes proposé d'appliquer une telle méthode à l'étude des capacités affinitaires relatives des radicaux cycliques et acycliques. A cet effet, nous avons étudié systématiquement la déshydratation de quelques glycols bi-secondaires de formule générale Ar-CHOH-CHOH-R pour lesquels Ar est soit un phényle, soit un anisyle, et R, tour à tour, un méthyle, un éthyle, un propyle, un isopropyle et un benzyle. Dans tous les cas, nous avons obtenu uniquement une cétone $\text{Ar-CH}^2\text{-CO-R}$, ce qui montre, ainsi qu'on le voit dans le schéma I, que c'est l'oxhydyle voisin du radical cyclique qui est éliminé.

On peut en conclure, comme on avait déjà pu le déduire de certaines autres réactions, que les radicaux cycliques étudiés, à savoir l'anisyle et le phényle ont une capacité affinitaire supérieure à celle des radicaux acycliques, méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, benzyle.

2) ISOMÉRISATION DES OXYDES D'ÉTHYLÈNE Ar-CH-O-CH-R . —
L'isomérisation des oxydes d'éthylène dérivant des carbures Ar-CH=CH-R pose un problème analogue. On sait que cette isomérisation peut, théoriquement, s'effectuer par rupture de l'une

(1) TIFFENEAU. Ann. de Phys. et de Chim. 10, 145 (1908).

(2) MEERWEIN. Lieb. Ann. 396, 200 (1913); 419, 121 (1919).

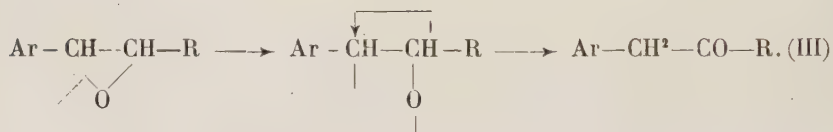
(3) TIFFENEAU. Rev. gén. des sc. pures et appl. 18, 589 (1907).

ou l'autre des deux liaisons de l'oxygène oxydique en donnant suivant les cas l'un des trois produits suivants : $\text{Ar-CH}^2\text{-CO-R}$, $\text{Ar-CO-CH}^2\text{-R}$, Ar(R)=CH-CHO .

Dans les quelques cas étudiés jusqu'ici, c'est toujours du côté du radical cyclique qu'a lieu la rupture de la liaison oxydique. Ici encore, alors que le fait est resté longtemps inexpliqué, on a pu, depuis plusieurs années, le rattacher aux questions de capacité affinitaire et conclure que la rupture de l'oxygène pontal a toujours lieu du côté de la liaison de l'oxygène avec le carbone substitué par un radical à forte capacité affinitaire.

Nous avons, comme pour les glycols, étudié toute une série d'oxydes d'éthylène Ar-CH-O-CH-R et nous avons constaté que

l'isomérisation s'effectue suivant un mécanisme unique conduisant à une cétone $\text{Ar-CH}^2\text{-CO-R}$ par rupture de la liaison entre l'oxygène et le carbone voisin du radical cyclique, suivant le schéma suivant :



On peut conclure de ces faits, comme d'ailleurs nous l'avons déduit de la déshydratation des glycols étudiés ci-dessus, que la capacité affinitaire des radicaux cycliques est plus grande que celle des radicaux acycliques.

3) FIXATION DE L'ACIDE HYPOIODEUX SUR LES DÉRIVÉS NON SATURÉS Ar-CH=CH-R . — On peut de même interpréter à l'aide des notions de capacité affinitaire la réaction qui donne naissance aux iodhydrines de glycols par fixation de l'acide hypoiodéux naissant sur les dérivés éthyléniques. Cette réaction, due primitivement à LIPPMAN (1), fut étudiée par BOUGAULT (2) et M. TIFFENEAU (3) qui précisèrent son mécanisme en établissant la structure des iodhydrines formées par des transformations diverses : formation de cétones ou d'aldéhydes par élimination de HI, formation d'aminoalcools par action de la diméthylamine.

(1) LIPPMAN, C. R. Ac. Sc. 113, 968 (1891).

(2) BOUGAULT, Ann. de Chim. et Phys. 7^e série, 25, 515 (1902).

(3) TIFFENEAU, Ann. de Chim. et de Phys. 10, 145 (1907).

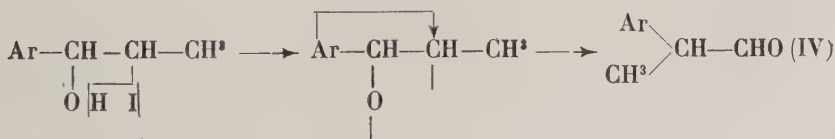
De ces travaux, il résulte, que d'une façon générale, l'iode se fixe sur le carbone le moins substitué ou le plus éloigné du radical cyclique, tandis que l'oxhydryle se place sur le carbone voisin du radical cyclique, ce que l'on peut exprimer aujourd'hui en disant que l'iode se fixe sur le carbone substitué par les radicaux à plus faible capacité affinitaire.

Cette réaction avait été appliquée à l'étude des iodhydrines Ar-CHOH-CHI-CH^3 par BOUGAULT et M. TIFFENEAU. Bien que l'on dût s'attendre à obtenir un résultat analogue pour les divers homologues nous avons jugé nécessaire de poursuivre une étude systématique de quelques termes de cette série. Nous avons pris pour Ar soit un phényle, soit un anisyle, et pour R successivement un éthyle, un propyle, un isopropyle et un benzyle. Dans tous les cas, nous avons obtenu, suivant un processus unique une iodhydrine de structure Ar-CHOH-CHI-R avec fixation de l'oxhydryle sur le carbone voisin du radical aromatique.

De ces faits, nous avons pu conclure, comme nous l'avons déjà déduit de la déshydratation des glycols et de l'isomérisation des oxydes, que les radicaux cycliques ont une capacité affinitaire supérieure à celle des radicaux acycliques.

II. — Influence de la nature des radicaux sur le mécanisme de la réaction d'élimination de HI dans les iodhydrines Ar-CHOH-CHI-R .

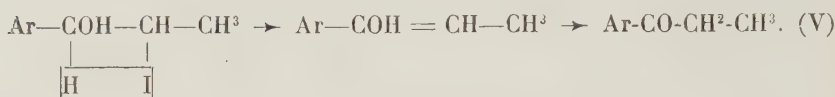
L'étude de l'action d'élimination de HI dans les iodhydrines du type Ar-CHOH-CHI-CH^3 avait montré jusqu'ici (1) que cette réaction s'effectue suivant un processus unique donnant lieu à un produit aldéhydique suivant le schéma :



Une étude plus approfondie nous a montré qu'à côté de cette réaction transpositrice il pouvait s'en produire une seconde, non

(4) TIFFENEAU. Ann. de Chim. et Phys, loc. cit. (1907).

transpositrice, et donnant lieu à la formation d'une cétone d'après le schéma :



Dans le cas de l'iodhydrique correspondant au glycol de l'ane-thol, cette réaction secondaire ne se produit qu'en faible quan-tité à côté de la réaction transpositrice principale décrite par Bou-GAULT ; mais dans certains cas elle peut, comme nous l'avons cons-taté, devenir prépondérante et même exclusive.

L'étude de l'élimination de HI dans les différentes iodhydriques homologues $\text{Ar}-\text{CHOH}-\text{CHI}-\text{R}$ dans lesquelles Ar est un phényle, un anisyle et R successivement un méthyle, un éthyle, un pro-pyle, un isopropyle ou un benzyle, nous a montré, en effet, que les proportions respectives des deux réactions IV et V dépendent de la nature des radicaux mis en jeu et probablement de leurs capacités affinitaires.

Les résultats obtenus peuvent être résumés comme il suit :

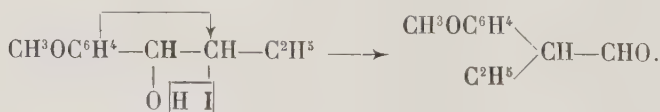
1) La réaction transpositrice IV est *exclusive*, d'une part quand Ar est un anisyle et R un éthyle, d'autre part quand Ar est un phényle et R un méthyle ou un propyle ;

2) La réaction non transpositrice V est *exclusive* quand Ar est un phényle et R un éthyle ou un isopropyle ;

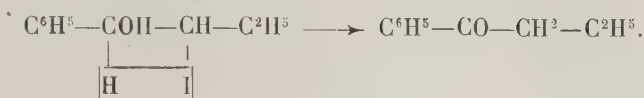
3) Les deux réactions se produisent simultanément et en pro-portions variables, d'une part, quand Ar est un anisyle et R un méthyle ou un propyle, d'autre part, quand Ar est un phényle et R un benzyle.

Si l'on envisage tous ces résultats, on voit, que lorsque dans un même squelette carboné $\text{Ar}-\text{CHOH}-\text{CHI}-\text{C}^2\text{H}^5$, on remplace Ar par deux radicaux cycliques différents, l'anisyle ou le phényle, ces radicaux influencent d'une façon absolument contraire le mé-canisme de la réaction d'élimination de HI, puisqu'il se produit respectivement l'une ou l'autre des réactions IV et V.

Réaction transpositrice :

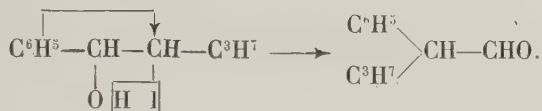


Réaction non transpositrice :

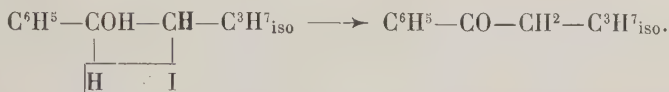


De la même façon, mais en faisant cette fois varier R, on constate que les radicaux acycliques, propyle et isopropyle, introduits à la place de R sur le même squelette carboné $\text{C}^6\text{H}^5-\text{CHOH}-\text{CHI}-\text{R}$ influencent différemment le mécanisme de la réaction d'élimination de HI.

Réaction transpositrice :



Réaction non transpositrice :



Bien qu'il ne semble pas douteux, d'après ces faits, que les diverses substitutions effectuées dans les iodhydrines $\text{Ar}-\text{CHOH}-\text{CHI}-\text{R}$ influence différemment le mécanisme de l'élimination de HI, il ne nous est pas encore possible de tirer de ces résultats des conclusions concernant les rapports existant entre les influences exercées et les capacités affinitaires des radicaux mis en jeu.

D'autres faits seront sans doute nécessaire pour parvenir à préciser ces rapports.

On trouvera ci-après le plan que nous nous proposons de suivre pour la description des réactions que nous avons étudiées.

PLAN

INTRODUCTION.

Première partie : Considérations générales sur les diverses techniques expérimentales utilisées dans les différentes préparations.

1° Préparation des carbures de formule générale $\text{Ar}-\text{CH}=\text{CH}-\text{R}$.

2° Préparation des oxydes d'éthylène correspondants.

3° Isomérisation des oxydes.

- 4° Préparation des glycols bissecondaires symétriques
Ar-CHOH-CHOH-R.
- 5° Déshydratation des glycols.
- 6° Enlèvement de l'acide iodhydrique aux iodhydrines de
formule Ar-CHOH-CHI-R.
- 7° Préparation des isomères cétoniques ou aldéhydiques.

Deuxième partie : Partie expérimentale.

CHAPITRE PREMIER

Phényl 1 propène 1 oxyde correspondant ; phényl 1 propanediol 1,2 et iodhydrines correspondantes.

- A) Etude de l'isomérisation de l'oxyde de phényl 1 propène 1. — Formation de phényl 1 propanone 2.
 - 1° Phényl 1 propène 1.
 - 2° Dérivés du phényl 1 propène 1.
 - 3° Préparation de l'oxyde de phényl 1 propène 1.
 - 4° Isomérisation de cet oxyde.
- B) Etude de la déshydratation du phényl 1 propanediol 1-2. — Formation de phényl 1 propanone 2.
- C) Etude de l'enlèvement de l'acide iodhydrique par l'oxyde jaune de mercure ou le nitrate d'argent aux iodhydrines du phényl 1 propanediol 1-2.
Élimination de HI dans les iodhydrines de structure $C^6H^5-CHOH-CHI-CH^3$.

CHAPITRE II

Phényl 1 butène 1, oxyde correspondant, phényl 1 butanediol 1-2 et iodhydrine correspondante.

- A) Etude de l'isomérisation de l'oxyde de phényl 1 butène 1. — Formation de phényl 1 butanone 2.
 - 1° Phényl 1 butène 1.
 - 2° Dérivés du phényl 1 butène 1.
 - 3° Préparation de l'oxyde de phényl 1 butène 1.
 - 4° Isomérisation de cet oxyde.
- B) Etude de la déshydratation du phényl 1 butanediol 1-2. — Formation de phényl 1 butanone 2.
 - 1° Préparation des deux formes stéréoisomères du phényl 1 butanediol 1-2.
 - 2° Déshydratation du phényl 1 butanediol 1-2.
- C) Etude de l'enlèvement de l'acide iodhydrique par l'oxyde jaune de mercure à l'iodhydrine du phényl 1 butanediol 1-2. — Formation de phényl 1 butanone 1.

CHAPITRE III

Phényl 1 pentène 1, oxyde correspondant, phényl 1 pentanediol 1-2 et iodhydrine correspondante.

- A) Etude de l'isomérisation de l'oxyde de phényl 1 pentène 1. — Formation de phényl 1 pentanone 2.
- 1° Phényl 1 pentène 1
 - 2° Dérivés du phényl 1 pentène 1.
 - 3° Préparation de l'oxyde de phényl 1 pentène 1.
 - 4° Isomérisation de cet oxyde
- B) Etude de la déshydratation du phényl 1 pentanediol 1-2. — Formation du phényl 1 pentanone 2.
- 1° Préparation des deux formes stéréoisomères du phényl 1 pentanediol 1-2.
 - 2° Déshydratation du phényl 1 pentanediol 1-2.
- C) Etude de l'enlèvement de l'acide iodhydrique par l'oxyde jaune de mercure à l'iodhydrine du phényl 1 pentanediol 1-2. — Formation de phényl 2 pentanal 1.

CHAPITRE IV

Phényl 1 méthyl 3 butène 1, oxyde correspondant, phényl 1 méthyl 3 butanediol 1-2 et iodhydrine correspondante.

- A) Etude de l'isomérisation de l'oxyde de phényl 1 méthyl 3 butène 1. — Formation de phényl 1 méthyl 3 butanone 2.
- 1° Phényl 1 méthyl 3 butène 1.
 - 2° Dérivés de phényl 1 méthyl 3 butène 1.
 - 3° Préparation de l'oxyde de phényl 1 méthyl 3 butène 1.
 - 4° Isomérisation de cet oxyde.
- B) Etude de la déshydratation du phényl 1 méthyl 3 butanediol 1-2. — Formation de phényl 1 méthyl 3 butanone 2.
- 1° Stéréoisomères du phényl 1 méthyl 3 butanediol 1-2.
 - 2° Déshydratation du phényl 1 méthyl 3 butanediol 1-2.
- C) Etude de l'enlèvement de l'acide iodhydrique par l'oxyde jaune de mercure à l'iodhydrine de phényl 1 méthyl 3 butanone 1-2. — Formation de phényl 1 méthyl 3 butanone 1.

CHAPITRE V

Diphényl 1-3 propène 1, oxyde correspondant, diphényl 1-3 propanediol 1-2 et iodhydrine correspondante.

- A) Etude de l'isomérisation de l'oxyde de diphényl 1-3 propène 1. — Formation de diphényl 1-3 propanone 2.
- 1° Diphényl 1-3 propène 1.
 - 2° Dérivés du diphényl 1-3 propène 1.
 - 3° Préparation de l'oxyde de diphényl 1-3 propène 1.
 - 4° Isomérisation de cet oxyde.

- B) Etude de la déshydratation¹ du diphényl 1.3. propane-
diol 1.2. — Formation de diphényl 1.3. propanone 2.
- 1° Préparation du diphényl 1-3. propanediol 1-2.
2° Déshydratation du diphényl 1-3. propanediol 1-2.
- C) Etude de l'enlèvement de l'acide iodhydrique par l'oxyde
jaune de mercure à l'iodhydrine dérivée du diphé-
nyl 1-3. propanediol 1-2. — Formation de diphé-
nyl 1.3. propanone 1 et de diphényl 1-2. propanal 1.

CHAPITRE VI

**Paraméthoxyphényl 1 propène 1, oxyde correspondant, paramé-
thoxyphényl 1 propanediol 1-2, iodhydrine correspondante.**

- A) Etude de l'isomérisation de l'oxyde de paraméthoxyphé-
nyl 1 propène 1. — Formation de paraméthoxyphé-
nyl 1 propanone 2.
- B) Etude de la déshydratation du paraméthoxyphényl 1 pro-
panediol 1.2. — Formation de paraméthoxyphényl 1
propanone 2.
- C) Etude de l'enlèvement de l'acide iodhydrique à l'iodhy-
drine du paraméthoxyphényl 1 propanediol 1.2. —
Formation de paraméthoxyphényl 1 propanone 1 et
paraméthoxyphényl 2 propanal 1.

CHAPITRE VII

**Paraméthoxyphényl 1 butène 1, oxyde correspondant, para-
méthoxyphényl 1 butanediol 1-2 et iodhydrine correspon-
dante.**

- A) Etude de l'isomérisation de l'oxyde paraméthoxyphé-
nyl 1 butène 1. — Formation de paraméthoxyphé-
nyl 1 butanone 2.
- 1° Préparation du paraméthoxyphényl 1 butène 1.
2° Paraméthoxyphényl 1 dibromobutane.
3° Préparation de l'oxyde de paraméthoxyphényl 1 butène 1.
4° Isomérisation de cet oxyde.
5° Identification du produit d'isomérisation de l'oxyde.
- B) Etude de la déshydratation du paraméthoxyphényl 1
butanediol 1.2. — Formation de paraméthoxyphényl 1
butanone 2.
- C) Etude de l'enlèvement de l'acide iodhydrique à l'iodhy-
drine du paraméthoxyphényl 1 butanediol 1-2. — For-
mation de paraméthoxyphényl 2 butanal 1.

CHAPITRE VIII

Paraméthoxyphényl 1 pentène 1 oxyde correspondant, paraméthoxyphényl 1 pentanediol 1-2 et iodhydrine correspondante.

- A) Etude de l'isomérisation de l'oxyde de paraméthoxyphényl 1 butène 1. Formation de paraméthoxyphényl 1 pentanone 2.
- 1° Préparation du paraméthoxyphényl 1 pentène 1.
2° Paraméthoxyphényl 1 dibromopentane.
3° Oxyde de paraméthoxyphényl 1 pentène 1.
4° Isomérisation de cet oxyde.
5° Préparation de la paraméthoxyphényl 3 heptanone 4.
- B) Etude de la déshydratation du paraméthoxyphényl 1 pentanediol 1-2. — Formation de paraméthoxyphényl 1 pentanone 2.
- 1° Préparation du paraméthoxyphényl 1 pentanediol 1-2.
2° Déshydratation du paraméthoxyphényl 1 pentanediol 1-2.
- C) Etude de l'enlèvement de l'acide iodhydrique par l'oxyde jaune de mercure à l'iodhydrine du paraméthoxyphényl 1 pentanediol 1-2.
- 

PREMIÈRE PARTIE

CONSIDERATIONS GENERALES SUR LES DIVERSES TECHNIQUES EXPERIMENTALES UTILISEES DANS LES DIFFERENTES PREPARATIONS.

Nous avons préparé toute une série de dérivés non saturés homologue de formule générale Ar-CH=CH-R , ainsi que les oxydes d'éthylène, les glycols et les iodhydrines correspondants. Nous donnerons ci-dessous quelques détails sur les techniques diverses que nous avons utilisées dans ces préparations et nous développerons tout spécialement l'étude de l'isomérisation des oxydes d'éthylène, de la déshydratation des glycols et de l'enlèvement d'une molécule d'acide iodhydrique aux iodhydrines étudiées. Enfin nous donnerons quelques renseignements sur la préparation synthétique des isomères cétoniques ou aldéhydiques auxquels les produits d'isomérisation et de déshydratation ont été identifiés.

1° PRÉPARATION DES CARBURES DE FORMULE GÉNÉRALE Ar-CH=CH-R

La plupart des carbures de cette série ont déjà été préparés par différents auteurs. La méthode employée, toujours la même, a été la suivante : obtention des alcools secondaires par action d'un halogénure de magnésium alcoyle sur les aldéhydes benzoïques et anisique récemment distillés, puis déshydratation de ces alcools soit par simple distillation (unique ou répétée) à la pression ordinaire, soit par distillation en présence d'acide oxalique déshydraté (séché à 150°). Les carbures éthyléniques sont ainsi obtenus dans la majorité des cas, avec un rendement d'environ 50 0/0. Cependant dans le cas où R est un méthyle, la déshydratation est très pénible et le rendement en carbure pur ne dépasse jamais 40 0/0.

2° PRÉPARATION DES OXYDES D'ÉTHYLÈNE CORRESPONDANTS

Délaissant la méthode indirecte de passage par les iodhydrines, chlorhydrines ou bromhydrines employée par divers auteurs (1), nous nous sommes toujours adressé pour la préparation de ces oxydes à la méthode de Prilesjaieff (2) d'un usage courant depuis que certaines modifications y ont été apportées (3). Nous avons donc préparé les oxydes que nous avons étudiés par action, sur les carbures éthyléniques correspondants, de l'acide perbenzoïque en solution étherée ou chloroformique. Le choix du solvant est dicté par la plus ou moins grande vitesse de formation des oxydes. L'acide perbenzoïque en solution étherée agit lentement, la solution chloroformique de même concentration agit plus rapidement et souvent même brutalement.

D'autres facteurs tels que la concentration de la solution et la température ambiante interviennent également pour modifier la durée de la réaction. Nous avons toujours fait en sorte que l'oxydation soit terminée au bout de 24 heures environ. Seul, l'oxyde du diphenyl 1.3 propène 1 n'a pu être isolé à l'état pur, son isomérisation ayant déjà lieu à la suite de sa distillation sous pression réduite.

3° ISOMÉRISATION DES OXYDES D'ÉTHYLÈNE

Les oxydes d'éthylène de cette série sont des produits très stables ; aussi, pour provoquer leur isomérisation, nous avons dû employer, le plus souvent, des agents catalytiques. Le seuil d'isomérisation nous est donnée par l'ébullition avec de l'acide sulfurique à 50 0/0. Le chlorure de zinc anhydre, plus actif encore, a toujours provoqué facilement l'isomérisation cherchée à une température inférieure à la température d'ébullition. La réaction d'isomérisation a toujours conduit à un produit unique cétonique dont la purification a été effectuée par distillation dans le vide et dont l'identification a été faite par comparaison directe

(1) HOERING, Ber. 38, III, 2299 (1905); TIFFENEAU, C. R. Ac. Sc., 134, 817 (1905).

(2) PRILESJAEFF, Journ. chimique russe, 42, 1387 (1910); 42, 609 (1911); 42, 613 (1912), Ber., 2, 9, 4811 (1909).

(3) JEANNE LÉVY, R. LAGRAVE, Bull. Soc. Chim., 37, 1597 (1925).

de ses dérivés cristallisés (semicarbazone et oxime) avec ceux des produits préparés synthétiquement.

4° PRÉPARATION DES GLYCOLS BISECONDAIRES SYMÉTRIQUES Ar-CHOH-CHOH-R

Nous avons préparé ces glycols à partir des carbures éthyléniques précédemment décrits. Trois préparations différentes énumérées ci-dessous ont été mises en œuvre pour l'obtention de ces corps.

a) Action du carbonate de sodium en solution aqueuse sur le dérivé dibromé du carbure.

b) Action de la potasse alcoolique sur les éthers acétiques des glycols obtenus par action de l'acétate de sodium anhydre en solution acétique sur le dibromure correspondant.

c) Hydratation des oxydes d'éthylène en milieu acide.

Ces glycols peuvent exister sous deux formes diastérisomères. Nous avons isolé suivant la méthode utilisée, soit une forme unique, soit les deux isomères qui peuvent se produire simultanément. En particulier, en utilisant la deuxième préparation, nous avons pu isoler les deux stéréoisomères du phényl 1 méthyl 3 butanediol 1-2.

5° DÉSHYDRATATION DES GLYCOLS BISECONDAIRES SYMÉTRIQUES

La déshydratation des ces glycols a toujours été effectuée en chauffant pendant trois heures à reflux les glycols avec 10 fois leur poids d'acide sulfurique à 20 0/0. Après le chauffage, le produit de la déshydratation est isolé, purifié et identifié par comparaison de son dérivé cristallisé (semicarbazone ou oxime) avec le même dérivé cristallisé obtenu à partir du produit préparé par voie synthétique.

6° ENLÈVEMENT DE L'ACIDE IODHYDRIQUE AUX IODHYDRINES DE FORMULE Ar-CHOH-CHI-R

Nous n'avons jamais isolé à l'état pur les iodhydrines que nous avons étudiées. Nous avons toujours traité le produit non

purifié avec la quantité nécessaire d'oxyde jaune de mercure (1). Suivant les cas, comme nous le verrons dans la description ci-après, nous avons obtenu des cétones ou des aldéhydes disubstitués ou un mélange de ces deux produits.

7° PRÉPARATION DES ISOMÈRES CÉTONIQUES OU ALDÉHYDIQUES

Pour identifier les produits d'isomérisation des oxydes d'éthylène, de la déshydratation des glycols et de l'enlèvement d'une molécule d'acide iodhydrique aux iodhydrines, il nous a fallu préparer par des méthodes décrites ci-dessous, les trois isomères possibles théoriquement, c'est-à-dire : les cétones de formules générales $\text{Ar-CH}^2\text{-CO-R}$ et $\text{Ar-CO-CH}^2\text{-R}$ et les aldéhydes disubstitués isomères Ar-(R)=CH-CHO .

a) *Préparation des cétones $\text{Ar-CH}^2\text{-CO-R}$.* — De telles cétones peuvent être préparées soit par voie catalytique (2), soit par action des organomagnésiens sur les amides correspondantes (3). Dans quelques cas où la cétone synthétique n'a pas pu être isolée nous avons effectué l'identification par comparaison directe de leur dérivé méthylé ou éthylé au même produit préparé synthétiquement. Les semicarbazones de ces cétones peuvent, dans certains cas, exister sous deux formes cristallisées, transformables l'une dans l'autre, possédant des points de fusion distincts.

b) *Préparation des cétones $\text{Ar-CO-CH}^2\text{-R}$.* — Tous ces produits ont été obtenus par action du chlorure d'acide $\text{R-CH}^2\text{-CO-Cl}$ sur le benzène ou l'anisol en présence de chlorure d'aluminium.

c) *Préparation des aldéhydes disubstitués Ar-(R)=CH-CHO .* — Quelques-uns de ces aldéhydes ont été préparés par condensation des cétones Ar-CO-R avec le chloracétate d'éthyle en présence d'amidure de sodium et décomposition des glycidates ainsi formés. Ce sont des corps liquides qui sont facilement purifiés par l'intermédiaire de leur combinaison bisulfite.

(1) Nous avons constaté que le nitrate d'argent avait, dans la plupart des cas, une action analogue.

(2) Dans ce cas, elles nous ont été fournies par la Maison POULENC.

(3) MAXIM, *Bull. de la Soc. Chim.*, 41, 809 (1927); *C. R. Ac. Sc.*, 182, 1393 (1926).

DEUXIÈME PARTIE

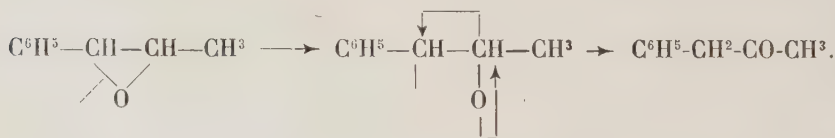
CHAPITRE PREMIER

PHENYL 1 PROPENE 1 et OXYDE CORRESPONDANT. PHENYL 1 PROPANEDIOL 1.2 et IODHYDRINES CORRESPONDANTES

Nous avons préparé successivement à partir du phényl 1 propène 1, comme nous le verrons ci-dessous, l'oxyde éthylénique, le phényl 1 propanediol 1.2 et les deux iodhydrines isomères correspondantes.

A) Etude de l'isomérisation de l'oxyde de phényl 1 propène 1. Formation de phényl 1 propanone 2

L'oxyde de phényl 1 propène 1 s'isomérisé en présence de catalyseurs exclusivement en phényl 1 propanone 2 par rupture de la liaison de l'oxygène pontal avec le carbone voisin du radical aromatique et migration de l'atome d'hydrogène suivant le schéma :



1. PHÉNYL 1 PROPÈNE 1. — Ce carbure déjà décrit par plusieurs auteurs (1) a été obtenu par déshydratation du phényl 1 propa-

(1) TIFFENEAU, *C. R. Ac. Sc.* 139, 482 (1904).

WAGNER, *Journal de Chimie russe*, 16, 324 (1884); *Ber.* 17, 317 (1884).

KLAGES, *Ber.* 35, 2251 (1902); 36, 621 (1903); *Ber.* 38, 2589 (1905).

ERRERA, *Gazeta Chimica Italiana* 16, 323 (1886).

RADZISZEWSKI, *C. R. Ac. Sc.* 78, 1154 (1874).

nol 1. A une solution étherée, préparée avec 109 gr. de bromure d'éthyle et 24 gr. de magnésium, on ajoute peu à peu 71 gr. d'aldéhyde benzoïque dilué dans son volume d'éther. La réaction est terminée après une demi-heure de chauffage au bain-marie. Après deux heures de repos, on décompose le complexe par la glace, on dissout la magnésie formée avec de l'acide sulfurique à 10 0/0, on épuise les eaux-mères à l'éther. Les éthers réunis sont séchés sur du sulfate de soude anhydre, puis distillés au bain-marie. Le résidu est chauffé lentement à reflux pendant 3 heures et distillé plusieurs fois de suite à la pression atmosphérique. On recueille ainsi 35 gr. de carbure qui distille à 176-177° ; $D_4^{20} = 0,935$; $n_D^{20} = 1,5903$.

2. DÉRIVÉS DU PHÉNYL 1 PROPÈNE 1

a) *Préparation du nitrosite du phényl 1 propène 1.* — A une solution de 1 gr. de carbure dissous dans 2 cm³ d'acide acétique et 5 cm³ d'eau on ajoute, en refroidissant dans la glace, une solution aqueuse préparée avec 1 gr. de nitrite de sodium dissous dans 3 cm³ d'eau. Le nitrosite se dépose peu à peu. Cristallisé dans le benzène il fond à 133°.

b) *Préparation du phényl 1 dibromo 1.2 propane (1).* — Ce produit (1) est obtenu par addition d'une solution diluée de brome dans du tétrachlorure de carbone, à 10 gr. de carbure dans 10 gr. de tétrachlorure de carbone. La réaction produit un important dégagement de chaleur, elle est suivie d'une décoloration complète. Le dibromure commence à se déposer presque aussitôt. On laisse reposer une ou deux heures, on essore le précipité et on le sèche à l'air. On le purifie par cristallisation dans du

AGAJEWA, *Journal de Chimie russe* 37, 664 (1905); *Centralblatt* II, 1017 (1905).

KÜNCKELL, DETTMAR, *Ber.* 36, 772 (1903).

HELL, BAUER, *Ber.* 36, 206 (1903).

CHARLAY, *C. R. Ac. Sc.* 143, 829 (1906).

SENFTEB, TAFEL, *Ber.* 27, 2312 (1894).

EMDE, *Archiv. der Pharm.* 244, 288 (1906).

BUCHNER, GERONIMUS, *Ber.* 36, 3785 (1903).

PERKIN, STENHOUSE, *Journal of the chim. Soc. of London* 32, 662 (1877).

(1) RADZISZEWSKI, *C. R. Ac. Sc.* 8, 1154 (1884).

RÜGHEIMER, *Lieb. Ann.* 172, 131 (1874).

PERKIN, *Journal of the chem. Soc. of London* 32, 667 (1877).

benzène bouillant. On obtient ainsi 8 gr. de dérivé dibromé pur fusible à 66°-67°.

3. PRÉPARATION DE L'OXYDE DE PHÉNYL 1 PROPÈNE 1. — Cet oxyde a déjà été préparé par action de la potasse sur l'iodhydrine de phényl 1 propanediol 1.2 (1). Nous l'avons obtenu par oxydation du phényl 1 propène 1 au moyen de l'acide perbenzoïque (2).

11 gr. de phényl 1 propène 1 sont mis en contact à la température du laboratoire avec un léger excès d'acide perbenzoïque en solution chloroformique. On suit la marche de l'oxydation en effectuant, de deux heures en deux heures des dosages de l'acide perbenzoïque non utilisé. Au bout de 24 à 28 heures l'oxydation est terminée. On peut alors neutraliser la solution par de la soude à 10 0/0, on décante et on sèche le chloroforme sur du sulfate de soude anhydre. Le chloroforme sec est distillé au bain-marie. Le résidu liquide que l'on obtient est soumis à la rectification sous pression réduite. On recueille ainsi 8 gr. d'un liquide incolore qui distille à 87-90° sous 13 mm. $D_4^{20}=1.029$ et $n_D^{20}=1,521$. Ce produit n'est combinable ni au chlorhydrate de semicarbazide ni au bisulfite de sodium.

Analyse : Subst. 0 gr. 1851 ; CO_2 : 0 gr. 545 ; H_2O : 0 gr. 1266. Trouvé : C 0/0, 80,3 ; H 0/0, 7,59. Calculé pour $C^9H^{10}O$: C 0/0, 80,59 ; H 0/0, 7,46.

4. ISOMÉRISATION DE L'OXYDE DE PHÉNYL 1 PROPÈNE 1. — Cet oxyde est assez stable pour être chauffé à reflux même en présence d'acide sulfurique à 20 0/0. Il a fallu, pour provoquer son isomérisation, soit le chauffer pendant 3 heures à l'ébullition avec de l'acide sulfurique à 50 0/0, soit, pour abaisser la température, d'isomérisation, s'adresser à un agent d'isomérisation plus puissant, le chlorure de zinc anhydre par exemple.

a) *Isomérisation par l'acide sulfurique à 50 0/0.* — 4 gr. d'oxyde sont chauffés pendant 3 heures à reflux avec 100 cm³ d'acide sulfurique à 50 0/0. Après refroidissement, on épuise à l'éther. Les éthers sont neutralisés et séchés sur du sulfate de

(1) Tiffeneau, C. R. Ac. Sc. 141, 1597 (1905).

(2) Jeanne Levy et Lagrave, loc. cit. (1925).

soude anhydre et distillés au bain-marie. L'huile résiduelle peut donner immédiatement soit une combinaison bisulfite, soit, par addition d'une solution concentrée aqueuse de chlorhydrate de semicarbazide et d'acétate de soude, une semicarbazone. Celle-ci, cristallisée trois fois dans l'alcool fond à 187°. Elle est identifiée par comparaison directe avec la semicarbazone de la phényl 1 propanone 2 (1).

b) *Isomérisation par le chlorure de zinc anhydre.* — Dans un petit ballon en pyrex, on introduit 5 gr. de produit avec quelques mg. de chlorure de zinc anhydre. On chauffe l'oxyde lentement à une température inférieure à la température d'ébullition de l'oxyde. Il se produit bientôt un fort bouillonnement du liquide, accompagné d'une légère décomposition, tandis que le thermomètre s'élève à plus de 200° et que quelques grammes de produit distillent spontanément. Le distillat, dissous dans l'alcool, est traité par une solution aqueuse concentrée de chlorhydrate de semicarbazide. Il fournit une semicarbazone qui, cristallisée dans l'alcool, fond à 187°. Cette semicarbazone a été identifiée par comparaison directe avec celle de la phényl 1 propanone 2.

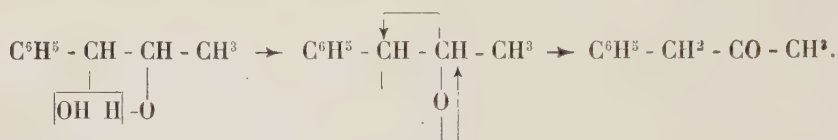
B) Etude de la déshydratation du phényl 1 propanediol 1.2 Formation de phényl 1 propanone 2

Zincke (2) a déjà préparé ce glycol sous ses deux formes diastéroisomères. Il a obtenu l'isomère dont le point de fusion est 52-53° par action de l'acétate de soude anhydre sur le phényl 1 dibromo 1.2 propane et saponification du diacétate ainsi formé par la potasse alcoolique. Quant à l'autre isomère, fusible à 92-93°, il l'a préparé par chauffage du phényl 1 dibromo 1.2 propane avec une solution aqueuse de carbonate de soude à 17 0/0. La

- (1) DARZENS, *C. R. Ac. Sc.* 142, 215 (1906).
TIFFENEAU, *C. R. Ac. Sc.* 134, 847 (1902); 142, 1538 (1906); 137, 988 (1903).
FOURNEAU et TIFFENEAU, *C. R. Ac. Sc.* 141, 663 (1905).
APPITZSCH, *Ber.* 38, 2897 (1905).
BEEKH, *Ber.* 31, 3163 (1898).
RADZISZEWSKI, *Ber.* 3, 198 (1870).
WOLFF, *Lieb. Ann.* 325, 146 (1902).
GOLDSCHMIEDT, KNOPFER, *MONATSHFTE.* 18, 442 (1897).
(2) ZINCKE, *Ber.* 17, 709 (1884).

solubilité de ces deux isomères dans les solvants organiques usuels est très différente. La forme à point de fusion peu élevé est beaucoup plus soluble que la forme fusible à 92°.

Nous avons préparé à nouveau le phényl 1 propanediol 1.2, fusible à 92° et nous l'avons déshydraté par l'acide sulfurique à 20 0/0. La déshydratation se produit par départ de l'oxhydryle voisin du radical aromatique avec migration de l'un des hydrogènes voisins suivant le schéma indiqué ci-dessous.



1. PRÉPARATION DU PHÉNYL 1 PROPANEDIOL 1.2. — 3 grs de phényl 1 dibromo 1.2 propane sont chauffés à reflux pendant 4 à 5 jours avec 20 gr. de carbonate de soude à 17 0/0. On entraîne alors à la vapeur d'eau le monobromure qui se forme en assez grande quantité pendant la réaction. La partie non entraînée constitue un résidu de 3 gr. qui se prend en masse et, après cristallisations successives dans l'acétone et l'éther, fournit le glycol fusible à 92°.

2. DÉSHYDRATATION DU PHÉNYL 1 PROPANEDIOL 1.2. — Ce glycol est déshydraté par chauffage à reflux pendant 3 heures avec de l'acide sulfurique à 20 0/0. Après isolement, on obtient un produit liquide qui, dissous dans l'alcool et traité par une solution aqueuse de chlorhydrate de semicarbazide et d'acétate de soude, fournit une semicarbazone fusible à 187° identifiée par comparaison directe avec la semicarbazone de la phényl 1 propanone 2.

C) Etude de l'enlèvement de l'acide iodhydrique par l'oxyde jaune de mercure ou le nitrate d'argent aux iodhydrines isomères du phényl 1 propanediol 1.2.

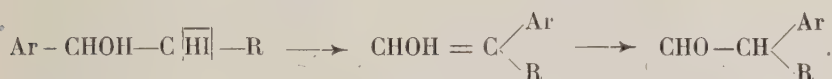
1. — IODHYDRINE DE STRUCTURE $\text{C}^6\text{H}^5\text{-CH(OH)-CHI-CH}^3$. — Cette iodhydrine a été préparée par M. TIFFENEAU (1) par action de

(1) TIFFENEAU, *Ann. de Chim. et Phys.* 10, 145 (1907).

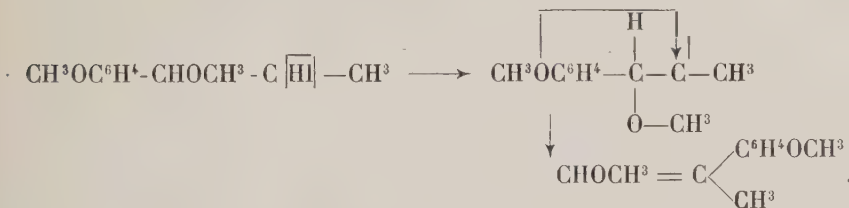
l'acide hypoiodeux naissant sur le phényl 1 propène 1. Traitée soit par l'oxyde jaune de mercure soit par le nitrate d'argent en solution aqueuse concentrée, elle perd HI et se transforme en aldéhyde hydratropique qui distille à 93° sous 11 mm et fournit une semicarbazone fusible à 153-154°.

Le mécanisme de cette réaction transpositrice peut s'interpréter de diverses manières que nous exposerons ci-dessous.

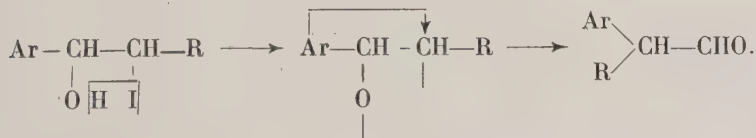
a) *Départ de HI sur un même atome de carbone.* — Dans ce cas la migration du radical Ar est une nécessité structurale, elle conduit à la formation d'un vinylique instable qui se transforme immédiatement en aldéhyde suivant le schéma :



L'hypothèse de l'élimination de HI sur le même atome de carbone semble justifié par le fait que certaines alcoyles iodhydriques, traitées dans les mêmes conditions, fournissent par un mécanisme analogue des dérivés vinyliques qui ont pu être isolés.

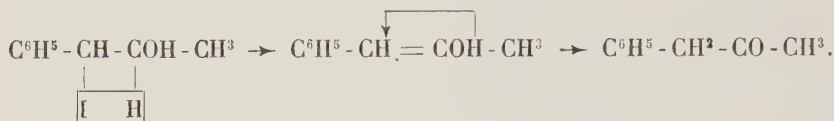


b) *L'acide iodhydrique s'élimine par départ de l'iode et de l'hydrogène oxydrylique.* — Le départ d'acide iodhydrique est alors suivi d'une migration phénylique suivant le schéma :



C'est ce dernier schéma qui nous paraît le plus général, puisqu'il permet d'admettre la migration soit du radical cyclique, soit de l'atome d'hydrogène, que nous adopterons dans la suite de ce travail pour expliquer la formation des aldéhydes disubstitués à partir des iodhydriques Ar-CHOH-CHI-R.

2. — IODHYDRINE DE STRUCTURE $C^6H^5-CHI-CHOH-CH^3$. — Cette iodhydrine est préparée par action de l'acide iodhydrique sur l'oxyde de phényl 1 propène 1. Traitée par le nitrate d'argent, elle conduit à la phénylacétone par élimination de l'iode et de l'oxygène non oxyhydrique, formation de l'alcool vinylique peu stable qui ultérieurement se transforme en cétone d'après le schéma :



Préparation de l'iodhydrine $C^6H^5-CHI-CHOH-CH^3$, enlèvement de HI par le nitrate d'argent. — A 8 grs d'oxyde de phényl 1 propène 1 maintenus dans un mélange réfrigérant et refroidi à 10° , on ajoute, goutte à goutte au moyen d'une ampoule à brome, la quantité calculée (17 gr. 8) d'acide iodhydrique (1 cm³ de la solution d'acide iodhydrique contient 1.184 gr. d'acide iodhydrique). Lorsque tout l'acide est versé on laisse reposer 10 minutes, puis on reprend par un peu d'éther. Les éthers sont lavés à l'hyposulfite de soude pour éliminer l'iode libéré. On verse alors les éthers dans une solution concentrée aqueuse de nitrate d'argent (1 gr. dans 1 cm³ d'eau). Après 12 heures de repos on décante et on verse les éthers dans une nouvelle solution de nitrate d'argent. Après quelques heures de repos, on filtre, on sèche les éthers décantés sur du sulfate de soude anhydre et on distille. Le résidu est distillé dans le vide. On obtient ainsi 2 grs de produit qui distille sous 24 mm à $130-134^\circ$. A ce produit dissous dans l'alcool on ajoute une solution aqueuse de chlorhydrate de semicarbazide et d'acétate de soude. La semicarbazone formée précipite. Elle est cristallisée dans l'alcool, fond à 187° et est identifiée par comparaison directe avec la semicarbazone de la phényl 1-propanone 2.

CHAPITRE DEUXIEME

PHENYL 1 BUTENE 1 et OXYDE CORRESPONDANT.

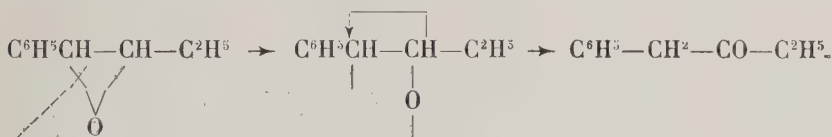
PHENYL 1 BUTANEDIOL 1.2 et IODHYDRINE CORRESPONDANTE

Dans cette série, nous avons préparé, comme il est dit ci-dessous, d'une part le phényl 1 butène 1 et l'oxyde d'éthylène correspondant, et d'autre part le phényl 1 butanediol 1.2 et l'iodhydrine correspondante.

A) Etude de l'isomérisation de l'oxyde de phényl 1 butène 1.

Formation de phényl 1 butanone 2

L'oxyde de phényl 1 butène 1 préparé par oxydation du phényl 1 butène 1 au moyen de l'acide perbenzoïque s'isomérisé par rupture de la liaison de l'oxygène pontal avec le carbone voisin du radical aromatique, migration de l'atome d'hydrogène et formation de la phényl 1 butanone 2 suivant le schéma :



1. — PHÉNYL 1 BUTÈNE 1 (1). — Ce carbure a été préparé par condensation du bromure de magnésium propyle avec l'aldéhyde benzoïque. A une solution éthérée de bromure de propyle, préparée avec 24 gr. de magnésium et 125 gr. de bromure de propyle, on ajoute peu à peu une solution éthérée d'aldéhyde benzoïque (81 gr.). Après le traitement usuel, on soumet l'alcool obtenu à un chauffage de quelques heures aux environs de la température d'ébullition, puis on le distille plusieurs fois à la pression atmosphérique. On recueille ainsi, avec un rendement de 40 à

(1) RADZISZEWSKI, *Ber.* 9, 261 (1876).

KLAGES, *Ber.* 37, 2312 (1904).

KÜNCKELL, SIECKE, *Ber.* 36, 774 (1903).

FICHTER, *Journal für Pract. Ch.* (2), 74, 338 (1858).

PERKIN, *Journal of the Ch. Sc. of London*, 32, 662 (1877).

ANDERS, *Journal de la Soc. Ch. russe*, 28, 289 (1896).

45 0/0, le phényl 1 butène 1 qui distille à 190°-193° sous 760 mm. $D_0^4=0,9277$, $n_D=1,5381$.

2. — DÉRIVÉS DU PHÉNYL 1 BUTÈNE 1. — Nous avons préparé deux dérivés cristallisés du phényl 1 butène 1, à savoir le nitrosite et le dérivé dibromé.

a) *Nitrosite*. — Il a été préparé comme l'homologue inférieur. Cristallisé dans le benzène, il fond à 124°.

b) *Phényl 1 dibromo 1,2 butane*. — Le dibromure a été préparé comme son homologue inférieur par addition de brome au carbure en solution dans le tétrachlorure de carbone. Il cristallise dans le benzène et fond à 70° (1).

3. — PRÉPARATION DE L'OXYDE DE PHÉNYL 1 BUTÈNE 1. — Nous avons préparé cet oxyde par oxydation du phényl 1 butène 1 au moyen de l'acide perbenzoïque. 12 gr. 4 de carbure sont mis en contact à la température du laboratoire, avec une solution chloroformique d'acide perbenzoïque susceptible de fournir 1 gr. 6 d'oxygène actif. L'oxydation s'effectue en 2 jours. Après le traitement usuel, on isole 11 gr. d'un liquide qui distille à 110-111° sous 21 mm. ; $D_0^4=0,9987$; $n_D=1,5152$. Ce produit n'est combinable ni au chlorhydrate de semicarbazide ni au bisulfite de sodium.

Analyse : Substance : 0 gr. 125, CO_2 , 0 gr. 3707 ; H_2O , 0 gr. 0934 ; Trouvé : C 0/0, 80,88 ; H 0/0, 8,3 ; Calculé pour $C^{10}H^{12}O$; C 0/0, 81,08 ; H 0/0, 8,1.

4. — ISOMÉRISATION DE L'OXYDE DE PHÉNYL 1 BUTÈNE 1. — Cet oxyde est aussi stable que le précédent. Ce n'est qu'en présence de chlorure de zinc anhydre, ou d'acide sulfurique à 50 0/0 qu'il est possible de l'isomériser.

a) *Isomérisation au moyen de l'acide sulfurique à 50 0/0*. — On opère comme pour l'homologue inférieur. Le produit d'isomérisation se combine au bisulfite de soude et donne une semicarbazone qui, cristallisée dans le benzène et l'éther de pétrole, fond à 140°.

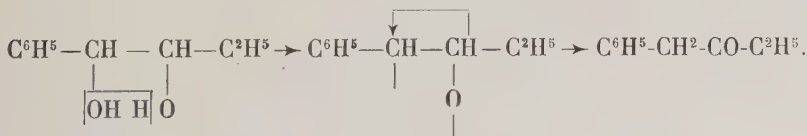
(1) RADZISZEWSKI, *loc. cit.* (1876).
PERKIN, *loc. cit.* (1877).

Cette semicarbazone a été identifiée par comparaison directe avec la semicarbazone de la phényl 1 butanone 2 (1) préparée synthétiquement. Cette semicarbazone possède 2 formes cristallines, l'une fusible à 146°, l'autre à 152°, transformables l'une dans l'autre. La semicarbazone fusible à 146°, dissoute dans l'alcool et amorcée avec la forme fusible à 152°, fournit un produit fusible à 152°, identique à la forme à point de fusion élevé.

b) *Isomérisation en présence de chlorure de zinc anhydre.* — L'isomérisation est effectuée sur 3 gr., 4 de produit. Dans un petit ballon en pyrex, on ajoute au produit un petit fragment de chlorure de zinc anhydre. On chauffe avec précaution jusqu'au moment où commence l'isomérisation. La réaction se poursuit spontanément, on refroidit alors et on transvase le liquide dans un second ballon dans lequel est effectuée la distillation sous pression réduite. Le produit d'isomérisation distille à 110° sous 15 mm. et donne une combinaison bisulfite et une semicarbazone cristallisée. Cette dernière, cristallisée successivement deux fois dans le benzène, fond à 146° ; elle est identifiée par comparaison directe avec la semicarbazone de la phényl 1 butanone 2.

B) Etude de la déshydratation du phényl 1 butanediol 1.2. Formation de phényl 1 propanone 2

Selon la méthode employée, à savoir : action du carbonate de soude à 17 0/0 sur le phényl 1 dibromo 1.2 butane, ou hydratation de l'oxyde de phényl 1 butène 1, nous avons obtenu les deux formes diastérisomères du phényl 1 butanediol 1.2., l'une solide, l'autre liquide. Ces deux produits se déshydratent sous l'influence de l'acide sulfurique à 20 0/0 par départ de l'oxhydryle voisin du radical aromatique suivant le schéma suivant :



(1) APITZSCH, Ber. 38, 2898 (1905).

LUDLAU, Journal of chem. Soc. of London, 81. 1189 (1902).

POPOV, Journal de la Soc. Chim. Russe, 4, 216 (1872), Ber. 5, 501 (1872).

TIFFENEAU, Ann. Chim., 10, 368 (1907).

DIMROTH, FEUCHTER, Ber. 36. 2247 (1903).

1) PRÉPARATION DES DEUX FORMES DIASTÉROISOMÈRES DU PHÉNYL 1 BUTANEDIOL 1.2. — Ce glycol a été préparé, soit par saponification du dibromure au moyen du carbonate de sodium, soit par action de l'eau sur l'oxyde de phényl 1 butène 1. Chacune des deux méthodes a donné exclusivement une des formes isomères.

a) *Action du carbonate de soude sur le dibromure de phényl 1 butène 1.* — 11 gr. de dibromure sont chauffés à reflux pendant 4 à 5 jours avec 30 gr. de carbonate de soude à 17 0/0, puis le mélange est entraîné à la vapeur d'eau. Le monobromure qui se forme en assez grande quantité pendant la réaction est entraîné. Le résidu, constitué par du glycol, est épuisé deux fois à l'éther ; les éthers sont séchés sur du sulfate de soude anhydre et distillés au bain-marie. Le résidu est purifié par distillation dans le vide. On obtient 3 gr. d'une huile très épaisse qui distille à 152-155° sous 15 mm., possède une odeur d'oignon, se prend en masse après plusieurs jours et est fusible à 40-41°.

Analyse : Substance, 0 gr. 1075 ; CO², 0 gr. 2838 ; H²O, 0 gr. 0842. Trouvé : C 0/0, 72 ; H 0/0, 8,7. Calculé pour C¹⁰H¹⁴O² : C 0/0 72,29 ; H 0/0, 8,43.

b) *Hydratation de l'oxyde de phényl 1 butène 1.* — 5 gr. d'oxyde sont chauffés à reflux pendant cinq à six jours avec 50 cm³ d'eau acidulée par deux gouttes d'acide chlorhydrique concentré. On entraîne à la vapeur d'eau l'oxyde qui n'a pas réagi. La partie non entraînée est épuisée à l'éther. Les éthers sont séchés et distillés au bain-marie. Le résidu est purifié par distillation dans le vide. On recueille 2 gr. 5 d'une huile très épaisse bouillant à 205-208° sous 72 mm. à odeur d'oignon. Cette huile ne cristallise pas, même si on y ajoute quelques cristaux de glycol cristallisé obtenu à partir du phényl 1 dibromo 1.2 butane 1. Cette huile n'est combinable ni au bisulfite de soude ni au chlorhydrate de semicarbazide.

Analyse : Substance : 0 gr. 1315 ; CO², 0 gr. 3475 ; H²O, 0 gr. 102 ; Trouvé : C 0/0, 72,07 ; H 0/0, 8,6 ; Calculé pour C¹⁰H¹⁴O² : C 0/0, 72,29 ; H 0/0, 8,43.

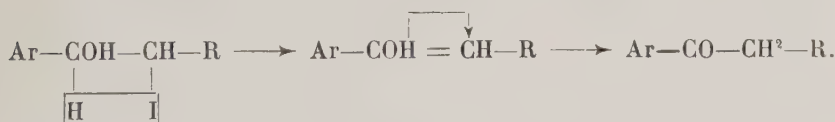
2) DÉSHYDRATATION DU PHÉNYL 1 BUTANEDIOL 1.2. — Les deux isomères du phényl 1 butanediol 1.2 ont été déshydratés par simple chauffage à reflux avec de l'acide sulfurique à 20 0/0.

Après le traitement usuel, on obtient dans les deux cas un produit liquide qui, dissous dans l'alcool et traité par une solution aqueuse de chlorhydrate de semicarbazide et d'acétate de soude à parties égales, fournit un précipité qui, cristallisé dans le benzène, fond à 152-153°. Cette semicarbazone a été identifiée avec la semicarbazone de la phényl 1 butanone 2.

C) Etude de l'enlèvement de l'acide iodhydrique par l'oxyde jaune de mercure à l'iodhydrine du phényl 1 butanediol 1.2. Formation de phényl 1 butanone 1.

Cette iodhydrine que nous n'avons pas cherché à purifier, a été préparée par action de l'acide hypoiodeux naissant sur le phényl 1 butène 1. Nous avons traité cette iodhydrine, à l'état brut, par l'oxyde jaune de mercure et nous avons pu isoler la phényl 1 butanone 1 identifiée par sa semicarbazone cristallisée au produit préparé synthétiquement.

D'une façon générale, la formation de la cétone $\text{Ar-CO-CH}^2\text{-R}$ à partir des iodhydrines Ar-CHOH-CHI-R , peut s'interpréter suivant plusieurs mécanismes dont le plus vraisemblable est celui qui admet l'élimination de l'iode et de l'hydrogène non oxhydrique avec formation intermédiaire de l'alcool vinylique qui fournit secondairement une cétone suivant le schéma :



1) ACTION DE L'ACIDE HYPOIODEUX SUR LE PHÉNYL 1 BUTÈNE 1. — A une solution de 17 gr. 5 de phényl 1 butène 1. dans 150 cm³ d'éther un peu humide, on ajoute 15 gr. d'oxyde jaune de mercure et par petites fractions 37 gr. d'iode bien pulvérisé. Quand la réaction est terminée, on ajoute encore 15 gr. d'oxyde mercure jaune.

2) ACTION DE L'OXYDE JAUNE DE MERCURE SUR L'IODHYDRINE DU PHÉNYL 1 BUTANEDIOL 1.2. — Après avoir laissé le mélange en contact pendant 24 heures, on filtre l'iodure de mercure formé et on ajoute au filtrat quelques cm³ d'une solution concentrée d'iodure de potassium pour dissoudre le biiodure de mercure,

puis on lave avec une solution d'hyposulfite de sodium. On décante les éthers, on les sèche sur du sulfate de soude anhydre. Après évaporation des éthers au bain-marie, on rectifie le résidu en le distillant dans le vide.

Par distillation, on sépare un peu de carbure n'ayant pas réagi, puis une fraction à point d'ébullition plus élevé : 130-140° sous 16 mm. Ce produit ne se combine pas au bisulfite de sodium, il donne avec le chlorhydrate de semicarbazide et l'acétate de soude un précipité fusible à 187° après cristallisation dans l'alcool à 95 0/0. La semicarbazone ainsi obtenue est identifiée par comparaison directe à la semicarbazone de la phényl 1 butanone 1 (1) préparée synthétiquement par condensation du benzène avec le chlorure de l'acide butyrique, en présence de chlorure d'aluminium anhydre.

CHAPITRE TROISIEME

PHENYL 1 PENTENE 1 ET OXYDE CORRESPONDANT, PHENYL 1 PENTANEDIOL 1 ET IODHYDRINE CORRESPONDANTE

Dans cette série, comme dans les précédentes, nous avons préparé le phényl 1 pentène 1 et quelques-uns de ses dérivés, oxyde d'éthylène, iodhydrine et glycol correspondants.

A) Etude de l'isomérisation de l'oxyde de phényl 1 pentène 1.

Formation de phényl 1 pentanone 2.

Cet oxyde a été préparé par oxydation du phényl 1 pentène 1 au moyen de l'acide perbenzoïque. Il s'isomérisé par rupture de la liaison de l'oxygène pontal avec le carbone voisin du radical

(1) BURCKER, *Lieb. Ann.*, 26, 467 (1882).

SORGE, *Ber.* 35, 1073 (1902).

POPOW, *Journal de la Soc. Chim. Russe*, 5, 28 (1873); *Ber.* 6, 560 (1873).

CLAISEN, *Ber.* 36, 698 (1903).

PERKIN, *Ber.* 16, 2130 (1883).

res. Après le traitement habituel, on isole 14 gr. 5 d'un liquide qui bout à 114-115° sous 15 mm. et à 234-235° sous 760 mm. $D_4^{20}=0,9798$; $n_D^{20}=1,5088$. Ce produit n'est combinable ni à la semicarbazide ni au bisulfite de soude.

Analyse. — Substance : 0 gr. 1725 ; CO_2 , 0 gr. 524 ; H_2O , 0 gr. 1365. Trouvé : C 0/0, 81,26 ; H 0/0, 8,79. Calculé pour $C^{11}H^{14}O$. C. 0/0, 81,48 ; H 0/0, 8,64.

3) ISOMÉRIISATION DE L'OXYDE DE PHÉNYL 1 PENTÈNE 1. — Cet oxyde aussi stable que ses homologues inférieurs ne s'isomérise qu'en présence du chlorure de zinc anhydre ou de l'acide sulfurique à 50 0/0.

a) *Isomérisation en présence d'acide sulfurique à 50 0/0.* — On opère comme pour l'homologue inférieur. L'oxyde ainsi isomérisé fournit un produit passant à 131-135° sous 24 mm. Il se combine avec le chlorhydrate de semicarbazide en présence d'acétate de soude et donne une semicarbazone qui, cristallisée dans le benzène, fond à 120°-121°.

b) *Isomérisation par le chlorure de zinc anhydre.* — On opère comme pour l'homologue inférieur. On distille lentement à la pression ordinaire en présence de traces de chlorure de zinc anhydre. Il se produit un fort bouillonnement du liquide accompagné d'une légère décomposition, tandis que la température s'élève spontanément au-dessus de 200°.

On recueille ainsi un produit qui distille à 223-240°. Dissous dans l'alcool et traité par une solution aqueuse, concentrée de chlorhydrate de semicarbazide et d'acétate de soude, il fournit une semicarbazone qui, cristallisée dans le benzène fond à 120°-121°. Elle est identique à celle qui est obtenue par isomérisation de l'oxyde de phényl 1 pentène 1 par l'acide sulfurique à 50 0/0.

Dosage d'azote de la semicarbazone fusible à 121° (Dumas). — Substance : 0 gr. 081 ; $V=13\text{ cm}^3$ 5 ; pression=765 mm. ; $t=17^\circ$ (1 cm^3 d'azote correspond à 1,161 mgr.). Trouvé : N 0/0, 19,35 ; Calculé pour $C^{12}H^{17}ON^3$, N 0/0, 19,18.

c) *Identification du produit d'isomérisation de l'oxyde de phényl 1 pentène 1.* — Quelles que soient les méthodes employées pour isomériser l'oxyde de phényl 1 pentène 1 on obtient tou-

jours un produit qui fournit uné semicarbazone fusible à 120-121° de formule : $C^{12}H^{17}ON^3$. Bien que la semicarbazone de la phényl 1 pentanone 2 soit décrite par divers auteurs comme fusible à 82° et 84° (1) il nous semble pour diverses raisons que nous allons développer ci-dessous que nous sommes en présence de la phényl 1 pentanone 2.

1) Nous avons préparé les deux autres isomères possibles à savoir : la phényl 1 pentanone 1 et le phényl 2 pentanal 1. Ces deux produits fournissent des semicarbazones fusibles respectivement à 166° et à 108°, qui sont nettement différentes de la semicarbazone du produit d'isomérisation de l'oxyde phényl 1 pentène 1.

2) Comme tous les oxydes d'éthylène de cette série s'isomérisent par rupture de la liaison de l'oxygène pontal avec le carbone voisin du radical aromatique, migration de l'atome d'hydrogène et formation de benzylalcoylcétone, il semble rationnel d'admettre que l'oxyde de phényl 1 pentène 1 se comporte comme tous ses homologues.

3) Il est probable que la semicarbazone de la phényl 1 pentanone 2 se présente, comme celle de son homologue inférieur, sous deux formes isomères, fusibles respectivement à 82° et à 121°.

4) La phényl 1 pentanone 2, préparée par voie catalytique, nous a été fournie par la Maison « Poulenc » : mais cette cétone nous a donné avec un très mauvais rendement une semicarbazone que nous n'avons pu purifier et qui fond mal vers 100°.

B) Etude de la déshydratation du phényl 1 pentanediol 1.2.

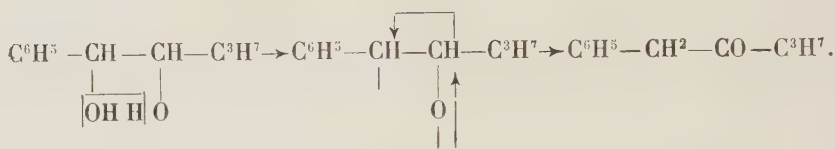
Formation de phényl 1 pentanone 2.

Ce glycol a été préparé, soit par action du carbonate de soude sur le phényl 1 dibromo 1.2 pentane, soit par hydratation de l'oxyde de phényl 1 pentène 1. On obtient par ces deux méthodes deux formes diastérisomères, une solide, l'autre liquide, qui, traitées par l'acide sulfurique à 20 0/0 se déshydratent par

(1) BLAISE, C. R. Ac. Sc. 133, 1218 (1901).

SENDERENS, Ann. Phys. et Chim. 28, 319 (1913).

départ de l'oxydryle voisin du radical aromatique suivant le schéma ci-dessous :



1) DIASTÉROISOMÈRES DU PHÉNYL 1 PENTANEDIOL 1.2.

a) *Action du carbonate de soude sur le phényl 1 dibromo 1.2. pentane.* — On chauffe le phényl 1 dibromo 1.2 pentane avec une solution à 17 0/0 de carbonate de soude. Après le traitement habituel, on isole une huile très épaisse, qui bout à 160-170° sous 14 mm.

b) *Hydratation de l'oxyde de phényl 1 pentène 1.* — 8 gr. d'oxyde sont chauffés à reflux pendant 6 jours avec 80 cm³ d'eau acidifiée par deux gouttes d'acide chlorhydrique concentré. On entraîne à la vapeur d'eau l'oxyde qui n'a pas réagi. La partie non entraînée est épuisée à l'éther ; les éthers sont séchés et distillés au bain-marie. Le résidu est purifié par distillation dans le vide. On recueille ainsi 3 gr. d'une huile épaisse passant à 164-165° sous 14 mm. Elle cristallise dans un mélange réfrigérant et fond à 36-38°.

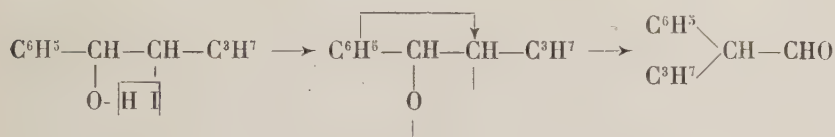
Analyse du glycol liquide. — Substance 0 gr. 235 ; CO², 0 gr. 33125 ; H²O, 0 gr. 0995 ; Trouvé C 0/0, 73,15 ; H 0/0, 8,95 ; Calculé pour C¹¹H¹⁶O² ; C 0/0, 73,33 ; H 0/0, 8,88.

Analyse du produit fusible à 36-38°. — Substance : 0 gr. 1055 ; CO², 0 gr. 2824 ; H²O, 0 gr. 0864 ; Trouvé : C 0/0, 78 ; H 0/0, 9,1 ; Calculé pour C¹¹H¹⁶O² : C 0/0, 73,3 ; H 0/0, 8,88.

2) *DÉSHYDRATATION DU PHÉNYL 1 PENTANEDIOL 1.2.* — On déshydrate l'une ou l'autre des deux formes du glycol décrit ci-dessus par simple chauffage à reflux avec l'acide sulfurique à 20 0/0 pendant 3 heures. Le produit de la déshydratation donne une semicarbazone cristallisée fusible à 122°, identifiée avec la semicarbazone de la phényl 1 pentanone 2 obtenue par isomérisation de l'oxyde de phényl 1 pentène 1.

C) Etude de l'enlèvement d'une molécule d'acide iodhydrique par l'oxyde jaune de mercure à l'iodhydrine du phényl 1 pentanediol 1.2. Formation de phényl 2 pentanal 1.

Nous avons préparé cette iodhydrine par action de l'acide hypo-iodeux naissant sur le phényl 1 pentène 1. Sous l'influence de l'oxyde jaune de mercure, cette iodhydrine se décompose par départ de l'acide iodhydrique, migration du radical phényle et formation du phényl 2 pentanal 1, suivant le schéma.



1) ACTION DE L'OXYDE JAUNE DE MERCURE SUR L'IODHYDRINE DÉRIVÉ DU PHÉNYL 1 PENTANEDIOL 1.2. — A 15 gr. de carbure solubilisé dans 150 cm³ d'éther humide, on ajoute 11 gr. d'oxyde jaune de mercure et 28 gr. d'iode par petites portions. Quand tout l'iode a été ajouté, on laisse en contact pendant 24 heures avec encore 11 gr. d'oxyde jaune de mercure. Après le traitement usuel, le produit isolé est mis en contact avec du bisulfite de soude. On essore la combinaison bisulfitique formée (7 gr.) on la lave à l'eau et à l'éther et on la sèche à l'air. On décompose la combinaison bisulfitique par chauffage avec l'acide sulfurique à 10 0/0. Le produit formé est épuisé à l'éther ; les éthers sont neutralisés avec du carbonate de soude, séchés sur du sulfate de soude anhydre et distillés au bain-marie. Le résidu est purifié par distillation dans le vide. On obtient une huile incolore qui se combine au chlorhydrate de semicarbazide. La semicarbazone, cristallisée dans un peu d'alcool, fond à 108°. Elle a été identifiée par comparaison directe, avec la semicarbazone du phényl 2 pentanal 1 préparée synthétiquement (voir ci-dessous). Quant aux eaux-mères de la combinaison bisulfitique elles sont épuisées à l'éther ; les éthers neutralisés par le carbonate de soude à 10 0/0 sont décantés, séchés et distillés au bain-marie. Le résidu est constitué par le phényl 1 pentène 1, huile incolore qui fixe quantitativement le brome et donne un dibromure solide fusible à 61°.

2) PRÉPARATION DU PHÉNYL 2 PENTANAL 1. — Cet aldéhyde a

été préparé par la méthode de DARZENS (1) par décomposition du phénylpropylglycidate d'éthyle obtenu en condensant le chlorure d'acétate d'éthyle et la phényl 1 butanone 1 en présence d'amidure de sodium.

A une solution de chloracétate d'éthyle (1 M) et de phényl 1 butanone 1 dissous dans l'éther anhydre, on ajoute par petites fractions 1 M 1/10 d'amidure de sodium sec pulvérisé, puis on laisse reposer le mélange pendant plusieurs heures. On verse alors dans l'eau. On épuise à l'éther. Les éthers sont séchés et distillés au bain-marie. Le résidu distille à 200-205° sous 17 mm. Au phénylpropylglycidate d'éthyle ainsi obtenu, on ajoute goutte à goutte la quantité correspondante d'éthylate de sodium. Le mélange est versé dans un cristalliseur dans lequel le phénylpropylglycidate de soude se prend en masse. On essore alors le précipité que l'on chauffe au bain-marie avec de l'acide sulfurique à 10 0/0. Le produit isolé, fournit une semicarbazone qui, cristallisée dans le benzène et l'éther de pétrole, fond à 108° (2).

Dosage d'azote (Dumas).

Substance : 0,1203 ; V = 20,6 ; pression = 760 ; t = 22° ; (1 cm³ d'azote correspond à 1,1278 mg.). Trouvé : N 0/0, 19,3 ; Calculé pour C¹²H¹⁷ON³ : N 0/0, 19,1.

CHAPITRE QUATRIEME

PHENYL 1 METHYL 3 BUTENE 1 ET OXYDE CORRESPONDANT, PHENYL 1 METHYLE 3 BUTANEDIOL 1.2 ET IODHYDRINE CORRESPONDANTE.

Nous avons préparé comme nous le décrivons ci-après, soit à partir du phényl 1 méthyl 3 butène 1 l'oxyde d'éthylène et l'iodhydrine correspondante, soit le phényl 1 méthyl 3 butanediol 1.2.

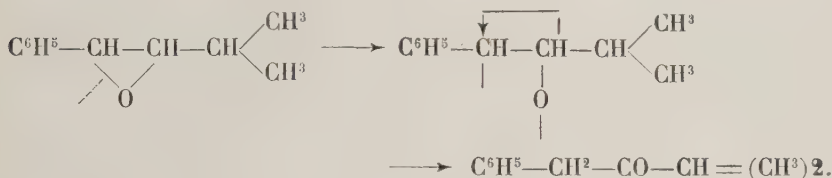
A) Etude de l'isomérisation de l'oxyde de phényl 1 méthyl 3 butène 1. Formation de phényl 1 méthyl 3 butanone 2.

Cet oxyde, préparé par oxydation du phényl 1 méthyl 3 butène 1 au moyen de l'acide perbenzoïque, s'isomérisé par cou-

(1) DARZENS, *C. R. Ac. Sc.* 139, 1216 (1904).

(2) DARZENS indique comme point de fusion de la semicarbazone du phényl 2 pentanal. 1. 116-117°.

pure de la liaison de l'oxygène pontal avec le carbone voisin du radical aromatique, migration de l'atome d'hydrogène et formation de la phényl 1 méthyl 3 butanone 2 (1) suivant le schéma :



1) PHÉNYL 1 MÉTHYL 3 BUTÈNE 1 (2). — Ce carbure a été obtenu par condensation du bromure de magnésium isobutyle avec l'aldéhyde benzoïque. A une solution étherée de bromure de magnésium isobutyle, préparée avec 24 gr. de magnésium (1 Mol) et 135 gr. (1 Mol) de bromure d'isobutyle, on ajoute peu à peu une solution étherée d'aldéhyde benzoïque 71 gr. (2/3 Mol). Après le traitement habituel on distille l'alcool obtenu sous la pression atmosphérique en ajoutant de temps en temps un peu d'acide oxalique anhydre (séché à 150°). On obtient ainsi 35 à 40 gr. de carbure, qui distille à 201-203° à la pression ordinaire : $D_4^{20} = 0,491$; $n_D = 1,332$.

2) DÉRIVÉS DU PHÉNYL 1 MÉTHYL 3 BUTÈNE 1. — a) *Nitrosite*. — Ce nitrosite est préparé comme ses homologues inférieurs. Il est fusible à 120°.

b) *Phényl 1 méthyl 3 dibromo 1.2. butane*. — Ce dibromure a été préparé par action du brome en solution dans du tétrachlorure de carbone sur le phényl 1 méthyl 3 butène 1. Il fond à 125° après cristallisation dans le tétrachlorure de carbone (3).

3) PRÉPARATION DE L'OXYDE DE PHÉNYL 1 MÉTHYL 3 BUTÈNE 1. — Nous avons préparé cet oxyde par oxydation du phényl 1 méthyl 3 butène 1 au moyen de l'acide perbenzoïque.

(1) BLAISE, C. R. Ac. Sc. 132, 480 (1901).

(2) KLAGES, Ber. 37, 2316 (1904).

SCHRAMM, Lieb. Ann. 218, 393 (1883).

KUNCKELL, STABEL, Ber. 37, 1088 (1904).

TIFFENEAU, C. R. Ac. Sc. 143, 649 (1906).

DAM, Journ. de la Soc. Ch. Russe, 29, 659 (1897); Centralblatt 1, 885-898 (1897).

(3) KLAGES, Ber. 37, 2316 (1904).

10 gr. de carbure sont mis en contact à la température du laboratoire avec une solution chloroformique d'acide perbenzoïque susceptible de fournir 1 gr. 2 d'oxygène actif. L'oxydation s'effectue en 48 heures. Après le traitement usuel, on isole 7 gr. 1 d'un liquide incolore, qui distille à 108-110° sous 17 mm ; $D_4^{20} = 0,9882$; $n_D^{20} = 1,5672$. Ce produit n'est combinable ni à la semicarbazide, ni au bisulfite de soude.

Analyse. — Substance : 0 gr. 1305 ; CO_2 , 0 gr. 3885 ; H_2O , 0 gr. 104. Trouvé : C 0/0, 81,19 ; H 0/0, 8,8 ; Calculé pour $C^{11}H^{14}O$: C 0/0, 81,48 ; H 0/0, 8,64.

4) ISOMÉRISATION DE L'OXYDE DE PHÉNYL 1 MÉTHYL 3 BUTÈNE 1. — Cet oxyde ne s'isomère qu'en présence, soit d'acide sulfurique à 50 0/0, soit de chlorure de zinc anhydre.

a) *Isomérisation en présence d'acide sulfurique à 50 0/0.* — 3 gr. d'oxyde sont chauffés pendant 3 heures avec 75 cm³ d'acide sulfurique à 50 0/0. Après refroidissement, on épuise à l'éther ; les éthers sont neutralisés, séchés et distillés au bain-marie. L'huile résiduelle est distillée. On obtient 0 gr. 6 d'un produit pur qui fournit une semicarbazone, laquelle, cristallisée dans l'alcool, fond à 139°.

La semicarbazone ainsi formée a été identifiée par comparaison directe avec celle de la phényl 1 méthyl 3 butanone 2 préparée synthétiquement.

b) *Isomérisation par le chlorure de zinc anhydre.* — On opère comme ci-dessus. L'oxyde ainsi isomérisé fournit une semicarbazone qui, cristallisée dans l'alcool, fond à 135-136° et qui est identique à celle de la phényl 1 méthyl 3 butanone 2.

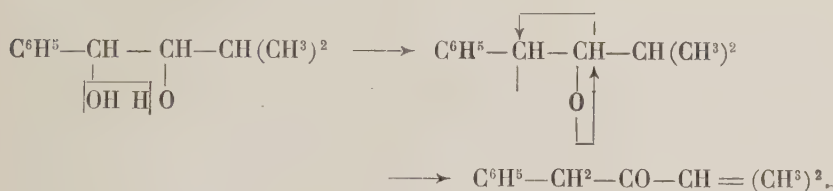
B) Etude de la déshydratation du phényl 1 méthyl 3 butane-diol 1.2. Formation de phényl 1 méthyl 3 butanone 2.

Ce glycol a été préparé par trois méthodes différentes, soit par action du carbonate de soude sur le phényl 1 méthyl 3 dibromo 1.2 butane, soit par action de l'acétate de soude anhydre sur le même dibromure et saponification du diacétate formé par la potasse alcoolique, soit par hydratation de l'oxyde de phényl 1 méthyl 3 butène 1.

Les deux formes diastérisomères du phényl 1 méthyl 3 buta-

nediol 1.2, fusibles respectivement à 82° et 108° ont été obtenues toutes deux simultanément par action de l'acétate de soude sur le phényl 1 méthyl 3 dibromo 1.2. butane. Par les deux autres méthodes on a toujours isolé l'isomère fusible à 81-82°.

Les deux formes de ce glycol se déshydratent sous l'influence de l'acide sulfurique à 20 0/0 par départ de l'oxhydryle secondaire voisin du radical aromatique, et formation de la phényl 1 méthyl 3 butanone 2 suivant le schéma suivant :



1) DIASTÉROISOMÈRES DU PHÉNYL 1 MÉTHYL 3 BUTANEDIOL 1.2.

a) *Action du carbonate de soude sur le phényl 1 méthyl 3 dibromo 1.2 butane.* — 51 gr. de phényl 1 méthyl 3 dibromo 1.2 butane sont chauffés pendant 6 à 7 jours avec une solution aqueuse de 150 gr. de carbonate de soude à 17 0/0. Après avoir éliminé le monobromure formé par entraînement à la vapeur d'eau, on épuise à l'éther le glycol non entraîné ; après distillation des éthers au bain-marie, le résidu se prend en une masse qui, cristallisée dans 500 cm³ d'eau, fournit des aiguilles fusibles à 81°, très solubles dans l'éther, l'alcool, l'acétone, le chloroforme, le benzène, moins solubles dans l'éther de pétrole. On peut aussi le faire cristalliser dans un mélange d'acétone et d'éther de pétrole. (Rend. : 13 gr.).

b) *Saponification des éthers acétiques du phényl 1 méthyl 3 butanediol 1.2 par la potasse alcoolique.* — 60 gr. (1 M) de phényl 1 méthyl 3 dibromo 1.2 butane dissous dans 250 cm³ d'acide acétique cristallisable sont chauffés à reflux au bain d'huile pendant 12-15 heures à 160° avec 128 gr. d'acétate de soude fraîchement fondu (8 Mol.). On verse lentement la masse encore chaude dans 3 litres d'eau. On épuise trois fois à l'éther. Les solutions éthérées sont lavées à la soude diluée, puis à l'eau, séchées sur du sulfate de soude anhydre et distillées au bain-marie. Le résidu huileux constitué par un mélange des deux diacétates ne cris-

tallise pas par refroidissement. On l'additionne alors d'une solution de 62 gr. de potasse dans 400 cm³ d'alcool et on chauffe à reflux au bain-marie pendant 24 heures. On chasse ensuite la majeure partie de l'alcool. On ajoute au résidu 300 cm³ d'eau et on élimine les sous-produits formés par entraînement à la vapeur d'eau. On épuise à l'éther la partie non entraînée. L'extrait étheré est séché sur du sulfate de soude anhydre et distillé au bain-marie. Le résidu est dissous dans 50 cm³ de benzine chaude. Par refroidissement il se dépose 21 gr. de produit. Pour le purifier, on le fait cristalliser dans l'eau bouillante. On essore ; on lave à l'eau et on sèche à l'étuve vers 60° le glycol cristallisé fusible à 81-82°. Les eaux-mères sont concentrées peu à peu. On essore entre chaque évaporation la partie déposée. Finalement, on évapore à sec. Le résidu constitué par le glycol isomère cristallise dans l'alcool à 50 0/0 et fond à 108°.

Analyse du produit fusible à 108°. — Substance : 0,1055 ; CO², 0 gr. 2825 ; H²O, 0 gr. 0855 ; Trouvé C 0/0, 73 ; H 0/0, 9 ; Calculé pour C¹¹H¹⁶O² ; C 0/0, 73,3 ; H 0/0, 8,88.

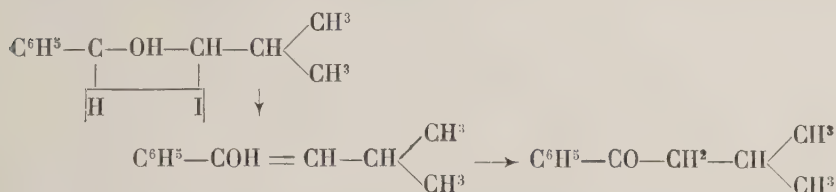
c) *Hydratation de l'oxyde.* — 3 gr. d'oxyde de phényl 1 méthyl 3 butène 1 sont chauffés pendant 24 heures à 200° dans un tube scellé avec 30 cm³ d'eau et deux gouttes d'acide chlorhydrique concentré. Par refroidissement le produit cristallise et fond à 81°.

Analyse du produit fusible à 81°. — Substance : 0 gr. 1045 ; CO², 0 gr. 27935 ; H²O, 0 gr. 0865 ; Trouvé : C 0/0, 72,9 ; H 0/0, 9,2 ; Calculé pour C¹¹H¹⁶O² ; C 0/0, 73,3 ; H 0/0, 8,88.

2) *DÉSHYDRATATION DU PHÉNYL 1 MÉTHYL 3 BUTANEDIOL 1.2.* -- Pour déshydrater l'une ou l'autre forme de ce glycol, on chauffe pendant 4 à 5 heures avec de l'acide sulfurique à 20 0/0. Le produit obtenu est distillé dans le vide, il bout à 132° sous 25 mm. Il se combine au chlorhydrate de semicarbazide pour donner une semicarbazone fusible à 139°, identifiée avec celle de la phényl 1 méthyl 3 butanone 2 préparée par voie catalytique, qui nous a été fournie par la maison Rhône-Poulenc.

C) Etude de l'enlèvement d'acide iodhydrique à l'iodhydrine dérivé du phényl 1 méthyl 3 butanediol 1.2. Formation de phényl 1 méthyl 3 butanone 1.

Cette iodhydrine (1) a été préparée par action de l'acide hypo-iodieux naissant sur le phényl 1 méthyl 3 butène 1. Sous l'influence de l'oxyde jaune de mercure elle se décompose, par départ de l'acide iodhydrique et formation de la phényl 1 méthyl 3 butanone 1 (2) suivant le schéma :



1) PRÉPARATION DE L'IODHYDRINE DE PHÉNYL 1 MÉTHYL 3 BUTANEDIOL 1.2. ET ACTION DE L'OXYDE JAUNE DE Hg SUR CETTE IODHYDRINE. — A 27 gr. de phényl 1 méthyl 3 butène 1 dissous dans 300 cm³ d'éther humide, on ajoute 20 gr. d'oxyde jaune de mercure et par petites fractions 47 gr. d'iode pulvérisé.

Quand tout l'iode est introduit, on ajoute de nouveau 20 gr. d'oxyde jaune de mercure et on laisse reposer le mélange pendant 24 heures. On filtre le biiodure de mercure formé, on lave les éthers en présence d'une solution concentrée d'iodure de potassium, avec une solution aqueuse d'hyposulfite de soude. On décante les éthers, on les sèche et on les distille au bain-marie. Le résidu est purifié par distillation dans le vide. On obtient une huile bouillant à 97-100° sous 16 mm. qui ne se combine pas au bisulfite de sodium. Cette huile mise en présence de chlorhydrate de semicarbazide et d'acétate de soude donne une semicarbazone cristallisée fusible à 209° au bain de mercure. Elle a été identifiée avec la semicarbazone de la phényl 1 méthyl 3

(1) Il ne nous a pas été possible dans aucun des essais que nous avons effectué d'obtenir même des traces de phényl 2 méthyl 3 butanal 1 obtenu par M. TIPPENEAU, *Ann. Phys. et Ch.* 10, 354 (1907).

(2) CLAUD, *Journal für prakt. Chim.* (2), 46, 489 (1892).

SCHROETER, *Ber.* 40, 1601 (1907).

POPOV, *Journal de la Soc. Ch. Russe*, 4, 73 (1872).

PERKIN, COLMAN, *Journal of the Chim. Soc. of London* 49, 165 (1886).

butanone 1 préparée synthétiquement par action du chlorure d'isobutyryle sur le benzène en présence de chlorure d'aluminium anhydre (1).

2) ACTION DU NITRATE D'ARGENT SUR L'IODHYDRINE DE PHÉNYL 1 MÉTHYL 3 BUTANEDIOL 1.2. — Par action du nitrate d'argent sur l'iodhydrine de phényl 1 méthyl 3 butène 1 on obtient, après isolement, un unique produit dont la semicarbazone fusible à 209° a été identifiée avec celle de la phényl 1 méthyl 3 butanone 1.

CHAPITRE CINQUIEME

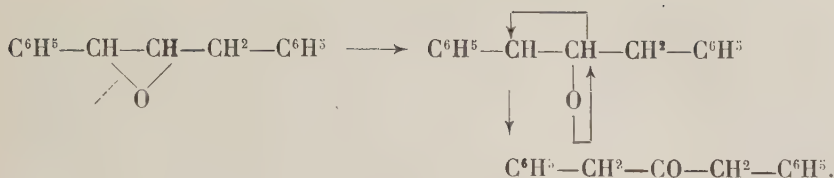
DIPHENYL 1.3 PROPENE 1 ET OXYDE CORRESPONDANT DIPHENYL 1.3 PROPANEDIOL 1.2 ET IODHYDRINE CORRESPONDANTE

Nous avons préparé à partir du diphényl 1.3 propène 1 quelques-uns de ses dérivés à savoir, l'oxyde, le glycol et l'iodhydrine correspondants.

A) Etude de l'isomérisation de l'oxyde de diphényl 1.3 propène 1. Formation de diphényl 1.3, propanone 2

Cet oxyde, préparé par oxydation du diphényl 1.3 propène 1 au moyen de l'acide perbenzoïque, s'isomérise sous l'action de la chaleur par rupture de liaison de l'oxygène pontal avec le carbone voisin du radical aromatique, migration de l'atome d'hydrogène et formation de la dibenzylcétone (2) suivant le schéma :

- (1) CLAUS, *Journal für prakt. Ch.* [2], 46, 489 (1892).
BOUVEAULT, *Bull. de la Soc. Chim.* [3], 17, 1020 (1897).
SCHROETER, *Ber.* 40, 1601 (1907).
PEREIN, COLMAN, *Journal of the Ch. Soc. of London*, 49, 165 (1886).
- (2) POWOW, *Journal de la Soc. Ch. Russe* 5, 25 (1873); *Ber.* 6, 560 (1873).
YOUNG, *Journal of the Ch. Soc. of London* 59, 623 (1891).
STOBBE, RUSSWURM, SCHULTZ, *Lieb. Ann.* 308, 175 (1899).
WEDEKIND, *Ber.* 34, 205 (1901).
APITZEN, *Ber.* 37, 1429 (1904).



1) DIPHÉNYL 1.3 PROPÈNE 1. — Ce carbure (1) a été préparé par condensation du bromure de magnésium phényléthyle avec l'aldéhyde benzoïque. A une solution étherée de bromure de magnésium phényléthyle préparée avec 24 gr. (1 mol) de magnésium et 184 gr. (1 mol) de bromure de phényléthyle on ajoute peu à peu une solution étherée d'aldéhyde benzoïque. Après le traitement usuel, on soumet l'alcool obtenu à un chauffage prolongé à 170-200° et on ajoute de temps en temps un peu d'acide oxalique anhydre séché à 150°. On épuise le distillat à l'éther, on neutralise, on décante, on sèche et on distille les éthers au bain-marie. Le résidu distille dans le vide entre 175-176° sous 17-18 millimètres. On recueille le carbure pur avec un rendement de 70 0/0. Si on chauffe l'alcool obtenu après décomposition du complexe magnésien avec de la ponce sulfurique pour le déshydrater, on obtient un produit solide qui, cristallisé dans l'alcool, fond à 72° et distille entre 170-180° sous 13-15 mm. Ce produit ne fixe pas le brome et il a été identifié par comparaison directe avec le diphényl 1.3 propanone 1 ; il provient vraisemblablement de l'oxydation du diphényl 1.3 propanol 1.

Analyse du produit fusible à 72°. — Substance : 0 gr. 135 ; CO², 0 gr. 423 ; H² O, 0 gr. 084 ; Trouvé : C 0/0, 85,45 ; H 0/0, 6,9 ; Calculé pour C¹⁵ H¹⁴ O ; C 0/0, 85,7 ; H 0/0, 6,66.

2) DÉRIVÉS DU DIPHÉNYL PROPÈNE 1. — a) *Nitrosite*. — Ce dérivé a été obtenu par action de l'acide nitreux naissant sur le carbure éthylénique. Il fond à 135° après lavage à l'éther chaud.

b) *Diphényl 1.3 dibromo 1.2 propane*. — Ce dibromure obtenu par action du brome en solution dans du tétrachlorure de carbone sur le diphényl 1.3 propène 1 fond à 110°

(1) FRANCIS, *Journal of the Ch. Soc. of London* 75, 869 (1899).

DIECKMAN, KAEMMER, *Ber.* 39, 3049 (1906).

BOESEKEN et ELSSEN, *Recueil des travaux Chim. des Pays-Bas* 48, 363 (1929).

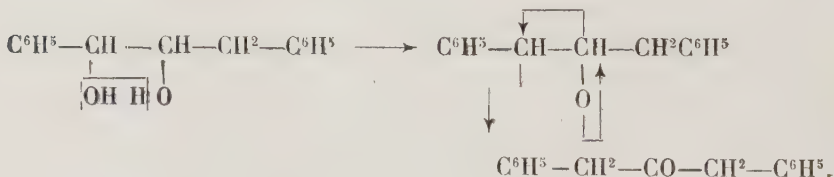
(2) DIECKMANN, KAIMERER, *Ber.* 39, 3049 (1906).

3) PRÉPARATION DE L'OXYDE DE DIPHÉNYL 1.3 PROPÈNE 1. — Cet oxyde a été préparé par oxydation du diphényl 1.3 propène 1 au moyen de l'acide perbenzoïque. 26 gr. de carbure sont mis en contact à la température du laboratoire avec une solution chloroformique d'acide perbenzoïque susceptible de fournir 2 gr. 3 d'oxygène actif. L'oxydation s'effectue en deux jours. Après le traitement habituel, on isole 22 gr. d'un liquide qui distille à 162-165° sous 6 mm. ; $D_4^{20}=1,0826$, $n_D^{20}=1,575$.

4) ISOMÉRISATION DE L'OXYDE DE DIPHÉNYL 1.3 PROPÈNE 1. — Cet oxyde est beaucoup moins stable que ses homologues inférieurs. On l'isomérise totalement par distillation à la pression atmosphérique. On obtient ainsi un produit qui distille à 315-325° sous 760 mm. et dont l'indice est $n_D^{20}=1,577$. Ce produit fournit spontanément une oxime qui, cristallisée dans l'alcool, fond à 125° et a été identifiée par comparaison directe avec l'oxime de la diphényl 1.3 propanone 2.

B) Etude de la déshydratation du diphényl 1.3 propanediol 1.2. Formation de diphényl 1.3 propanone 2

Ce glycol a été préparé par deux méthodes différentes : soit par action de l'acétate de soude anhydre sur le diphényl 1.3 dibromo 1.2 propane et saponification par la potasse alcoolique du diacétate formé, soit par hydratation de l'oxyde de diphényl 1.3 propène 1. Par les deux méthodes, on obtient le même produit solide fusible à 63-64°. Le glycol se déshydrate sous l'action de l'acide sulfurique à 20 0/0 par départ de l'oxydryle du carbone voisin du radical aromatique, migration de l'atome d'hydrogène et formation de la dibenzylcétone suivant le schéma :



1) PRÉPARATION DU DIPHÉNYL 1.3 PROPANEDIOL 1.2. — a) Saponification de l'éther acétique du diphényl 1.3 propanediol 1.2. — 50 gr. de dibromure (1 Mol), 93 gr. d'acétate de soude fraîche-

ment fondu (8 Mol) et 250 cm³ d'acide acétique cristallisable sont chauffés à reflux au bain d'huile pendant 12 heures à 180°. Le diacétate ainsi formé, qui est liquide, est saponifié par la potasse alcoolique. On élimine le carbure régénéré et le monobromure qui se forme en grande quantité par entraînement à la vapeur d'eau ; on épuise à l'éther la partie non entraînée ; les éthers, séchés et distillés, laissent déposer une huile jaunâtre qui est distillée dans le vide. Elle bout à 220-225° sous 18 mm. et cristallise par refroidissement en donnant des aiguilles fusibles à 63-64°.

Analyse. — Substance : 0 gr. 1005 ; CO₂, 0 gr. 29008 ; H² O, 0 gr. 06603 ; Trouvé : C 0/0, 78,7 ; H 0/0, 7,3 ; Calculé pour C¹⁵ H¹⁶O² ; C 0/0, 78,95 ; H 0/0, 7.

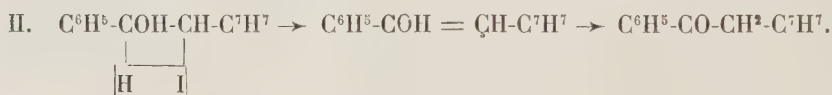
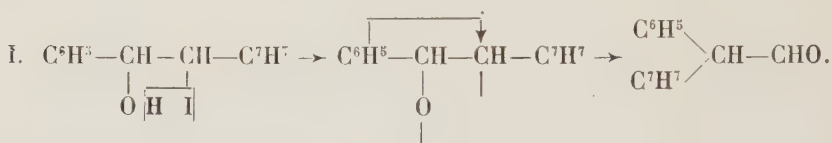
b) *Action du carbonate de soude sur le diphényl 1.3 dibromo 1.2 propane.* Ce procédé n'a permis d'isoler aucune des deux formes isomères du diphényl 1.3 propanediol 1.2 car le carbonate de soude transforme le diphényl 1.3 dibromo 1.2 propane en diphényl 1.3 bromo propane.

c) *Hydratation de l'oxyde.* 10 gr. d'oxyde brut de diphényl 1.3 propène 1 sont chauffés à reflux pendant quatre jours avec 100 cm³ d'eau et deux gouttes d'acide chlorhydrique concentré. L'oxyde qui n'a pas réagi et son produit d'isomérisation sont entraînés à la vapeur d'eau. La partie non entraînée, constituée par le glycol, est épuisée à l'éther. Après l'évaporation de l'éther, le glycol est distillé et on obtient 4 gr. d'une huile épaisse qui distille à 232-235° sous 24 mm. et qui, après quelques jours se prend en masse. Le glycol, cristallisé dans l'éther et l'éther de pétrole, fond à 61-62°.

2) *DÉSHYDRATATION DE DIPHÉNYL 1.3 PROPANEDIOL 1. 2.* — Quelques grammes de glycol sont chauffés à reflux pendant 2 heures avec de l'acide sulfurique à 50 0/0. Le produit de la réaction se combine au chlorhydrate d'hydroxylamine pour donner une oxime cristallisée fusible à 120°, identifiée par comparaison directe avec l'oxime de la dibenzylcétone.

C) Etude de l'enlèvement de l'acide iodhydrique par l'oxyde jaune de mercure à l'iodhydrine dérivée du diphényl 1.3. propane-diols 1.2. Formation de diphényl 1.3 propanone 1 et de diphényl 1.2 propanal 1.

Cette iodhydrine a été préparée par action de l'acide hypo-iodeux naissant sur le diphényl 1.3 propène 1. Mise en contact avec l'oxyde jaune de mercure, elle se décompose. Il y a départ de l'acide iodhydrique et formation simultanée de diphényl 1.2 propanal 1 et de diphényl 1.3 propanone 1 suivant les schémas I et II.



I. PRÉPARATION DE L'IODHYDRINE DU DIPHÉNYL 1.3 PROPANE-DIOL 1.2. ACTION DE L'ACIDE JAUNE DE MERCURE SUR CETTE IODHYDRINE. — A une solution de 70 gr. de diphényl 1.3 propène 1 dans 250 cm³ d'éther humide, on ajoute 19 gr. d'oxyde jaune de mercure et 81 gr. d'iode pulvérisé par petites fractions.

A l'iodhydrine ainsi préparée on ajoute encore 19 gr. d'oxyde jaune de mercure on laisse reposer toute une nuit. On filtre le biodure de mercure formé, on lave les éthers, d'abord avec une solution concentrée d'iodure de potassium, puis avec une solution d'hyposulfite de soude pour enlever les traces de biodure de mercure et d'iode. On décante les éthers, on distille au bain-marie. Le résidu est mis en contact avec du bisulfite de soude. On essore la combinaison bisulfitique formée et on la lave soigneusement à l'éther.

a) Etude de la combinaison bisulfitique. — On régénère de la combinaison bisulfitique le produit initial par chauffage avec de

(1) CLAISEN, Ber. 38, 698 (1905).

HALLER, BAUER, C. R. Ac. Sc. 149, 8 (1909).

l'acide sulfurique à 10 0/0. Le produit est purifié par distillation sous pression réduite. Il bout à 186-188° sous 23 mms (12 gr.). Il se combine au chlorhydrate de semicarbazide en donnant une semicarbazone qui, cristallisée dans le benzène et l'éther de pétrole, fond instantanément à 80-90°, se prend en masse et fond à nouveau à 116-117°.

Analyse. — Substance : 0 gr. 108 ; CO², 0 gr. 3385 ; H² O, 0,006. Trouvé : C 0/0, 85,47; H 0/0, 6,79; Calculé pour C¹⁵H¹⁴O²: C 0/0, 85,7 ; H 0/0, 6,66.

b) *Propriétés et dérivés du diphenyl 1.3 propanal 1.* — Le produit de formule C¹⁵ H¹⁴ O est constitué par le diphenyl 1.3 propanal 1. En effet, cete substance a toutes les propriétés des aldéhydes. Elle réduit la liqueur de Fehling, le nitrate d'argent ammoniacal, se combine au bisulfite de soude et au chlorhydrate de semicarbazide. De plus, par oxydation argentique, elle fournit un acide fusible à 90° après cristallisation dans un mélange de benzène et d'éther de pétrole.

Analyse de l'acide fusible à 90°. — Micro-carbone (méthode de Nicloux). Substance 0 gr. 054 dans 10 cm³ de potasse diluée. Pour 0,4984 cm³ de la solution employée 7 cm³ HCl n/20=2 mg. 13 C. Trouvé : 4 mg, 276, C 0/0, 79,2. Calculé pour C¹⁵H¹⁴O² C 0/0, 79,6.

c) *Examen des eaux-mères de la combinaison bisulfite.* — On épuise à l'éther les eaux-mères de la combinaison bisulfite ; les éthers neutralisés au carbonate de soude, lavés à l'eau, décantés, séchés et distillés au bain-marie, le résidu est distillé dans le vide. Il bout à 173-180° sous 17 mm. et se prend en masse après refroidissement. Cristallisé dans l'alcool à 95°, il fournit des cristaux fusibles à 72° identifiés avec la diphenyl 1.3 propanone 1 préparée synthétiquement (voir ci-dessous).

d) *Préparation de la diphenyl 1.3 propanone 1.* — Cette cétone a été préparée comme il suit (1) : Dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux, on introduit 30 gr. d'acétophénone (1 Mol) et 32 gr. de chlorure de benzyle et on fait tomber par petites portions 10 gr. 6 d'amidure de sodium bien pulvérisé (1 Mol

(1) CLAISEN, *loc. cit.* (1905).

1/10). Quand tout l'amidure est ajouté, on chauffe jusqu'à ce que le dégagement d'ammoniac cesse. Après refroidissement, on verse le mélange sur de la glace et on épuise à l'éther. Les éthers, séchés et distillés, laissent un résidu cristallisé qui, recristallisé dans l'alcool à 95°, fournit des paillettes fusibles à 72-73°. Ce produit se combine au chlorhydrate d'hydroxylamine et au chlorhydrate de semicarbazide pour donner une semicarbazone fusible à 145-146° et une oxime fusible à 82-83°.

CHAPITRE SIXIEME

PARA-METHOXYPHENYL 1 PROPENE 1 ET OXYDE CORRESPONDANT, PARA-METHOXYPHENYL 1 PROPANEDIOL 1.2 ET IODHYDRINE CORRESPONDANTE.

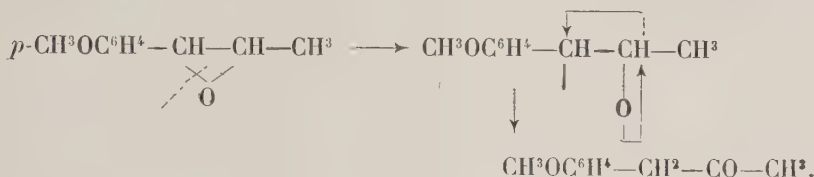
Le para-méthoxyphényl 1 propène 1, son oxyde et l'iodhydrine correspondant ainsi que le para-méthoxyphényl 1 propanediol 1.2 ont été préparés par différents auteurs. Nous signalerons les réactions obtenues antérieurement et nous donneront quelques détails sur l'action de l'oxyde jaune de mercure sur l'iodhydrine de para-méthoxyphényl 1 propanediol 1.2 qui nous a fourni quelques nouveaux résultats.

A) Etude de l'isomérisation de l'oxyde de para-méthoxyphényl 1 propène 1. Formation de para-méthoxyphényl 1 propanone 2

Cet oxyde, préparé par différents auteurs (1), distille à 132° sous 11 mm. Il s'isomérisé sous l'action de la chaleur par rupture de la liaison de l'oxygène pontal avec le carbone voisin du radical aromatique, migration de l'hydrogène et formation de la p-méthoxyphényl 1 propanone 2 (1). Celle-ci bout à 136-138°

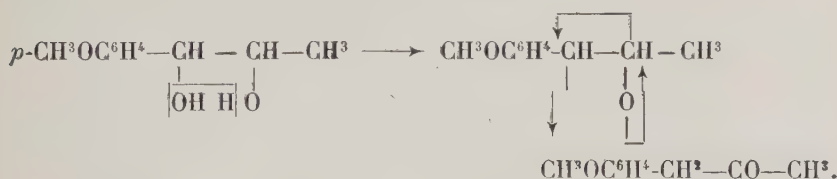
(1) HOERING, *Ber.* 38, 2299, 3480 (1905).
DARZENS, *C. R. Ac. Sc.* 142, 215 (1906).

sous 12 mm., donne une semicarbazone fusible à 175° et une oxime fusible à 74°.



B) Etude de la déshydratation du para-méthoxyphényl 1 propanediol 1.2. Formation de para-méthoxyphényl 1 propanone 2

Ce glycol, préparé par divers auteurs (1) par saponification de son éther acétique, est fusible à 116°. Le mécanisme de la déshydratation, longuement discuté est aujourd'hui établi d'une façon certaine. Les agents acides le transforment en p.-méthoxyphényl 1 propanone 2 suivant le schéma :



C) Etude de l'enlèvement de HI à l'iodhydrine du para-méthoxyphényl 1 propanediol 1.2. Formation du p.-méthoxyphényl 2 propanal 1 et du p.-méthoxyphényl 1 propanone 1.

Cette iodhydrine a été préparée par BOUGAULT par action de l'acide hypoiodeux naissant sur le p.-méthoxyphényl 1 propène 1 (2). D'après cet auteur, cette iodhydrine, traitée par l'oxyde jaune de mercure, se décompose exclusivement en p.-méthoxyphényl 2 propanal 1.

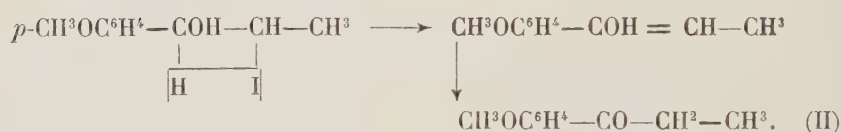
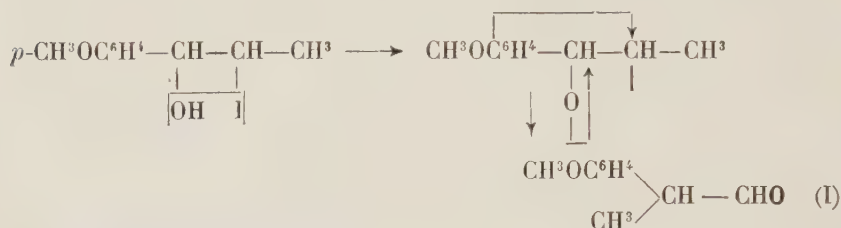
Nous avons répété cette réaction et nous avons pu constater que l'iodhydrine de p.-méthoxyphényl 1 propanediol 1.2 se dé-

(1) TIFFENEAU, DAUFRESNE, *C. R. Ac. Sc.* 144, 1356 (1907).

BALBIANO, *R. d. R. Ac. Lincei*, 5 série 16, 477 (1906).

(2) BOUGAULT, *Ann. de Ch. et Ph.*, 7^e série, 15, 515 (1902).

compose sous l'influence de l'oxyde jaune de mercure par départ de l'acide iodhydrique en un mélange de p.-méthoxyphényl 2, propanal 1 (schéma I) et de p.-méthoxyphényl 1 propanone 1 (I) (schéma II).



1. ACTION DE L'OXYDE JAUNE DE MERCURE SUR L'IODHYDRINÉ DU P.-MÉTHOXYPHÉNYL 1 PROPANEDIOL 1.2. — A 30 gr. d'anéthol dissous dans 100 cm³ d'éther humide, on ajoute 22 gr. d'oxyde jaune de mercure et 51 gr. 5 d'iode pulvérisé par petites fractions. Quand tout l'iode est introduit, on ajoute 22 gr. d'oxyde jaune de mercure et on laisse en repos 24-36 heures. Après le traitement habituel, l'huile obtenue est mise sur du bisulfite de sodium. La combinaison bisulfitique est essorée et lavée à l'éther.

a) *Etude de la combinaison bisulfitique.* — La combinaison bisulfitique est constitué par celle l'aldéhyde méthoxyhydratopique caractérisée par sa semicarbazone fusible à 131-132° et son oxime fusible à 96°, identifiée par comparaison directe avec la semicarbazone et l'oxime de l'aldéhyde paraméthoxyhydratopique.

b) *Examen de la partie qui ne se combine pas au bisulfite de soude.* — Les eaux-mères essorées de la combinaison bisulfitique sont épuisées à l'éther ; l'éther lavé à l'eau, neutralisé au carbonate de soude, séché, est distillé au bain-marie. Le résidu, très

- (1) KLAGES, *Ber.* 35, 2262 (1902).
 GATTERMANN, EHRHARDT, MAISCH, *Ber.* 23, 1203 (1890).
 WALLAC, POND, *Ber.* 28, 2715 (1895).
 HELL, HOLLENBERG, *Ber.* 29, 684 (1896).
 KLAGES, *Ber.* 35, 2262 (1902).

peu abondant, distille vers 160° sous 24 mm. et se combine au chlorhydrate de semicarbazide. La semicarbazone obtenue, cristallisée dans l'alcool, fond à 173-174° et a été identifiée avec la semicarbazone de la p.-méthoxyphényl 1 propanone 1, préparée synthétiquement.

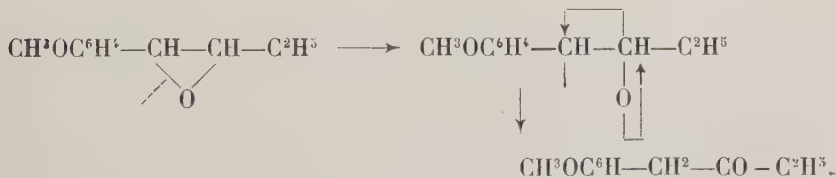
CHAPITRE SEPTIEME

PARA-METHOXYPHENYL 1 BUTENE 1 ET OXYDE CORRESPONDANT, PARA-METHOXYPHENYL 1 BUTANEDIOL 1.2 ET IODHYDRINE CORRESPONDANTE.

Nous avons préparé à partir du p.-méthoxyphényl 1 butène 1 l'oxyde, l'iodhydrine et le glycol correspondants.

A) Etude de l'isomérisation de l'oxyde de para-méthoxyphényl 1 butène 1. Formation de p.-méthoxyphényl 1 butanone 2.

Nous avons préparé cet oxyde par oxydation au moyen de l'acide perbenzoïque du p.-méthoxyphényl 1 butène 1. Il s'isomérisé sous l'influence de la chaleur par rupture de la liaison de l'oxygène pontal avec le carbone voisin du radical aromatique, migration de l'atome d'hydrogène et formation de p.-méthoxyphényl 1 butanone 2, suivant le schéma :



1. PRÉPARATION DU P.-MÉTHOXYPHÉNYL 1 BUTÈNE 1. — Ce carbure (1) a été préparé par condensation de bromure de magné-

(1) MOUREAU, CHANVET, *C. R. Ac. Sc.* 124, 405 (1897).

PERKIN, *Journal of the Ch. Soc. of London* 32, 671 (1871).

KLAGES, *Ber.* 37, 3998 (1904).

sium propyle avec l'aldéhyde anisique et déshydratation de l'alcool obtenu. A une solution étherée de bromure de propyle magnésium préparée avec 24 grs (1 Mol.) de magnésium et 123 grs (1 Mol.) de bromure de propyle, on ajoute peu à peu une solution étherée d'aldéhyde anisique, 91 grs (2/3 Mol.) après le traitement habituel on lave les éthers d'épuisement au bisulfite de sodium, pour éliminer l'aldéhyde qui n'a pas réagi. On essore la combinaison bisulfitique formée, on la lave à l'éther. Le filtrat est décanté, épuisé de nouveau à l'éther. Les éthers sont neutralisés au carbonate de soude, séchés et distillés. L'alcool obtenu est soumis à des distillations répétées sous la pression atmosphérique. On recueille ainsi 84 grs de carbure distillant à 244-246°, $D_4^{20} = 0,9931$, $n_D^{20} = 1,548$.

2) PARA-MÉTHOXYPHÉNYL 1 DIBROMO 1,2 BUTANE. — Le dibromure, obtenu par addition de brome au p.-méthoxyphényl 1 butène 1, cristallisé dans le tétrachlorure, fond à 71-72°.

3) PRÉPARATION DE L'OXYDE P.-MÉTHOXYPHÉNYL 1 BUTÈNE 1. — Nous avons préparé cet oxyde par oxydation du p.-méthoxyphényl 1 butène 1, au moyen de l'acide perbenzoïque.

25 grs 3 de carbure sont mis en contact, à la température du laboratoire avec une solution étherée d'acide perbenzoïque susceptible de fournir 2 grs 7 d'oxygène actif. L'oxydation s'effectue en 36 heures. Après le traitement usuel on isole 20 grs d'un liquide qui distille à 148-155° sous 16 mm. et qui est constitué en partie par l'oxyde de p.-méthoxyphényl 1 butène 1 et en partie par son produit d'isomérisation.

4) ISOMÉRISEMENT DE L'OXYDE DE P.-MÉTHOXYPHÉNYL 1 BUTÈNE 1. — Nous avons distillé à nouveau à la pression atmosphérique l'oxyde déjà partiellement isomérisé. On recueille une huile qui distille à 265-270° sous 760 mm. Le distillat est aussitôt traité par une solution aqueuse de chlorhydrate de semicarbazide et d'acétate de soude. Au bout de quelques heures il se dépose des cristaux qui, cristallisés à nouveau dans l'alcool, sont fusibles à 131°.

Ce produit se combine au bisulfite de soude en donnant une combinaison bisulfitique bien cristallisée. Son oxime est liquide.

5) IDENTIFICATION DE LA SEMICARBAZONE FUSIBLE A 131°. — Le

produit d'isomérisation de l'oxyde de p.-méthoxyphényl 1 butène 1 a été transformé par méthylation au moyen d'éthylate de sodium en p.-méthoxyphényl 2 pentanone 3 : $\text{CH}^3\text{OC}^6\text{H}^1(\text{CH}^3)\text{CH-CO-C}^2\text{H}^5$, préparé au laboratoire (1). Ainsi le produit obtenu dans l'isomérisation de l'oxyde est la p.-méthoxyphényl 1 butanone 2 : $\text{CH}^3\text{OC}^6\text{H}^1\text{-CH}^2\text{-CO.C}^2\text{H}^5$.

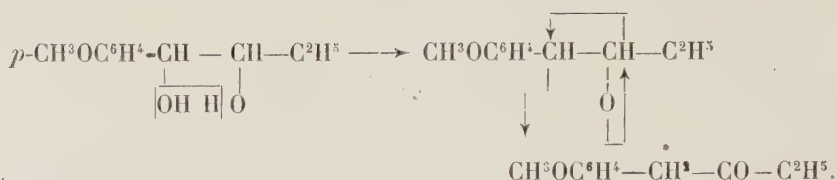
15 grs 2 d'huile obtenue par l'isomérisation de l'oxyde de para-méthoxyphényl 1 butène 1 sont ajoutés par petites fractions à l'éthylate de sodium préparé avec 2 grs 15 de sodium et 33 cm³ d'alcool absolu. On chauffe pendant 1/2 heure au bain-marie, on ajoute, après refroidissement 13 grs 3 d'iodure de méthyle. On chauffe à nouveau au bain-marie pendant deux heures. On ajoute à la solution 10 cm³ d'eau et on distille l'alcool au bain-marie. Le mélange obtenu est dilué de nouveau et épuisé à l'éther. Les éthers sont séchés et distillés au bain-marie. Le résidu est distillé dans le vide, il passe à 152° sous 19 mm. Le produit obtenu donne une semicarbazone cristallisée fusible à 116-117°, et identifiée par comparaison directe à la semicarbazone de la p.-méthoxyphényl 2 pentanone 3.

B) Etude de la déshydratation du para-méthoxyphényl 1 butanediol 1.2. Formation de p. méthoxyphényl 1 butanone 2.

Ce glycol dont nous n'avons pu isoler à l'état pur qu'une seule forme a été préparé par des méthodes différentes, à savoir : action de l'acétate de soude anhydre sur le p.-méthoxyphényl 1 dibromo 1.2 butane et saponification par la potasse alcoolique de l'éther acétique formé ; hydratation de l'oxyde de p.-méthoxyphényl 1 butène 1. Les essais de préparation de ce glycol par action du carbonate de soude sur le p.-méthoxyphényl 1 dibromo 1.2 butane ont été infructueux.

Ce glycol se déshydrate sous l'action de l'acide sulfurique à 20 0/0 par départ de l'oxydryle de carbone voisin du radical aromatique, et formation de la para-méthoxyphényl 1 butanone 2 suivant le schéma suivant :

(1) Cette cétone a été préparée par M. Paul WEILL à partir de l'iodhydrine du p. méthoxyphényl. 3. pentanediol. 1.2.



1) PRÉPARATION DE L'ÉTHÉR ACÉTIQUE DU P.-MÉTHOXYPHÉNYL 1. BUTANEDIOL 1.2. SAPONIFICATION DE CET ÉTHÉR. — 88 grs de dibromure (1^e Mol.), 180 grs d'acétate de soude fraîchement fondu et 450 cm³ d'acide acétique sont chauffés à reflux au bain d'huile pendant 12 heures à 150-160°. Le diacétate formé est saponifié par chauffage durant 24 heures avec de la potasse alcoolique. On ajoute 50-100 cm³ d'eau, on distille l'alcool et on épuise le produit à l'éther. Les éthers sont distillés au bain-marie et le résidu est soumis à l'entraînement à la vapeur d'eau pour éliminer le carbure et le monobromure formés. La partie non entraînée est reprise à l'éther, les éthers sont séchés et distillés au bain-marie. Le résidu qui distille à 192-195° sous 17 mm. se prend en masse par refroidissement. Cristallisé dans l'éther et l'éther de pétrole il fond à 75-76°. Rdt 14 grs.

Analyse : Subst. : 0 gr. 1235 ; CO² : 0,3035 ; H²O, 0 gr. 094. Trouvé : C 0/0, 67,02 ; H 0/0, 8,47. Calculé pour C¹¹H¹⁶O³ : C 0/0, 67,34 ; H 0/0, 8,16.

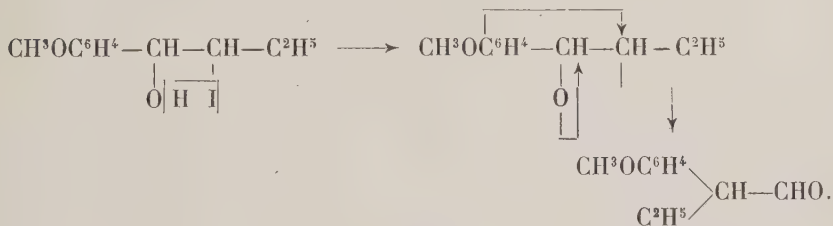
2) HYDRATATION DE L'OXYDE DE P.-MÉTHOXYPHÉNYL 1. BUTÈNE 1. — 10 grs d'oxyde de p.-méthoxyphényl 1 butène 1 n'ayant pas été distillés, sont chauffés à reflux pendant 2 jours avec 100 cc. d'eau acidifiée par deux gouttes d'acide chlorhydrique concentré. Le mélange est soumis à l'entraînement à la vapeur d'eau. La partie non entraînée est épuisée à l'éther, les éthers sont séchés et distillés au bain-marie. Le résidu qui ne cristallise pas est constitué vraisemblablement par la deuxième forme du glycol puisqu'il ne cristallise pas même lorsqu'on l'amorce avec la forme fusible à 78°. Il distille à 220-240° sous 15 mm. en se déshydratant légèrement. Le produit recueilli se combine partiellement au chlorhydrate de semicarbazide et donne une semicarbazone fusible à 139° qui a été identifiée avec le semicarbazone de la p.-méthoxyphényl 1 butanone 2.

3) DÉSHYDRATATION DU P.-MÉTHOXYPHÉNYL 1 BUTANEDIOL 1.2.

— Quelques grammes de p.-méthoxyphényl 1 butanediol 1.2 fusible à 75-76° sont chauffés à reflux pendant une heure avec 10 fois leur poids d'acide sulfurique à 20 0/0. Le mélange est épuisé à l'éther, les éthers lavés à l'eau, séchés et distillés au bain-marie, laissent un résidu qui se combine au chlorhydrate de semicarbazide pour donner une semicarbazone fusible à 139°. Celle-ci est identifiée par comparaison directe avec la semicarbazone de la p.-méthoxyphényl 1 butanone 2 provenant de l'isomérisation de l'oxyde.

C) Etude de l'enlèvement de l'acide iodhydrique à l'iodhydrine du para-méthoxyphényl 1 butanediol 1.2. Formation du para-méthoxyphényl 2. butanal 1.

Cette iodhydrine a été préparée par action de l'acide hypo-iodieux naissant sur le p.-méthoxyphényl 1 butène 1. Sous l'influence de l'oxyde jaune de mercure, elle se décompose par départ de l'acide iodhydrique, migration du radical anisyle et formation p.-méthoxyphényl 2 butanal 1 suivant le schéma :



1) ACTION D'OXYDE JAUNE DE MERCURE SUR L'IODHYDRINE DE P.-MÉTHOXYPHÉNYL 1 BUTANEDIOL 1.2. — A 30 grs de carbure dissous dans 150 cm³ d'éther humide, on ajoute 20 grs d'oxyde jaune de mercure et 50 grs d'iode pulvérisé par petites fractions. La réaction finie, on introduit encore 20 grs d'oxyde jaune de mercure et on laisse reposer le mélange pendant 24 heures. On filtre le biiodure de mercure formé et on lave les éthers avec une solution aqueuse d'iodure de potassium et d'hyposulfite de soude. Les éthers décantés et séchés sont distillés au bain-marie. Le résidu est mis en contact avec du bisulfite de sodium. La combinaison bisulfitique formée est assorée et lavée à l'éther.

a) *Etude de la combinaison bisulfite.* — On régénère le produit aldéhydique de la combinaison bisulfite par chauffage avec de l'acide sulfurique à 10 0/0. On obtient 10 grs d'une huile possédant une odeur fortement aromatique qui distille à 145-146° sous 17 mm., $D_4^{20}=1,043$; $n_D^{20}=1,722$. Ce produit se combine au chlorhydrate de semicarbazide et donne une semicarbazone cristallisée fusible à 147°. Cet aldéhyde fournit par oxydation un acide décrit ci-dessous qui contient le même nombre d'atomes de carbone que l'aldéhyde dont il dérive.

b) *Oxydation par l'oxyde d'argent naissant du produit obtenu à partir de la combinaison bisulfite.* — A une solution aqueuse concentrée de 5 grs de nitrate d'argent on ajoute 2 grs 5 de p.-méthoxyphénol 2 butanal 1. On rend la solution homogène par addition d'alcool puis on ajoute goutte à goutte une solution de 3 grs de potasse à 15 0/0. L'oxyde d'argent précipité, on ajoute encore un peu d'alcool à 95° et l'on chauffe au bain-marie pendant deux heures. Après refroidissement et filtration on distille un peu d'alcool, puis on dilue la solution que l'on épuise à l'éther. Les eaux-mères sont acidifiées et épuisées à l'éther. Après évaporation des éthers, le résidu est cristallisé dans l'éther de pétrole et fond à 63-64°. Cet acide est très soluble dans l'alcool, la benzine, assez soluble dans l'eau chaude et a pour formule brute $C^{11}H^{14}O^3$.

Analyse. — Subst. : 0 g. 1135, CO^2 , 0 g. 29965, H^2O , 0 g. 76 ; trouvé : C 0/0, 72 ; H 0/0, 7,44 ; Calculé pour $C^{11}H^{14}O^3$: C 0/0, 72,16 ; H 0/0, 7,2.

D) Préparation de la p.-méthoxyphénol 1 butanone 1

Cette cétone a été préparée en condensant le chlorure de l'acide butyrique avec l'anisol en présence de chlorure d'aluminium anhydre.

Dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux, on introduit 18 grs (1 Mol.) d'acide butyrique et on ajoute peu à peu par une ampoule à brome 28 grs (1 Mol. 10) de chlorure de thionyle. On complète la réaction en chauffant au bain-marie. On laisse refroidir le mélange, puis on y ajoute 22 grs 5 (2 M.) d'anisol et 150 à 200 cm³ d'éther de pétrole. A cette solution maintenue à 20° on ajoute par petites fractions 40 grs de chlorure d'alumi-

nium finement pulvérisé. Après 36 heures pendant lesquelles on agite fréquemment, on chauffe le mélange une heure entre 50 et 60°. On verse la solution sur de la glace acidulée avec de l'acide chlorhydrique et on épuise avec un mélange de benzine et éther de pétrole. Les solutions benzéniques sont neutralisées par du carbonate de soude et séchées sur du sulfate de soude anhydre. Après évaporation du solvant, le résidu est distillé dans le vide. On recueille ainsi 16 grs de p.-méthoxyphényl 1 butanone 1 qui distille à 167-169° sous 24 mm. La semicarbazone de cette cétone cristallisée dans l'alcool fond à 174°.

Analyse. — Substance : 0 gr. 145 ; CO^2 , 0 gr. 3935 ; H^2O , 0 gr. 1045 ; Trouvé : C 0/0, 74,01 ; H 0/0, 8 ; Calculé pour $\text{C}^{11} \text{H}^{14}\text{O}^2$; C 0/0, 74,15 ; H 0/0, 7,86.

CHAPITRE HUITIEME

PARA-METHOXYPHENYL 1 PENTENE 1 ET OXYDE CORRESPONDANT. PARA-METHOXYPHENYL 1 PENTANEDIOL 1.2 ET IODHYDRINE CORRESPONDANTE.

Nous avons préparé à partir du p.-méthoxyphényl 1 pentène 1 l'oxyde, le glycol et l'iodhydrine correspondants, comme il est décrit ci-dessous.

A) Etude de l'isomérisation de l'oxyde de para-méthoxyphényl 1 pentène 1. Formation de p.-méthoxyphényl 1 pentanone 2

Cet oxyde, préparé par oxydation au moyen de l'acide perbenzoïque du p.-méthoxyphényl 1 pentène 1 s'isomérisé par la chaleur par rupture de la liaison de l'oxygène pontal avec le carbone voisin du radical aromatique migration de l'atome d'hydrogène

4) ISOMÉRISATION DE L'OXYDE DE P. MÉTHOXYPHÉNYL 1 PENTÈNE 1. — On distille à la pression atmosphérique l'oxyde partiellement isomérisé. On recueille dans ces conditions, une huile bouillant à 280-285°. Cette huile se combine au bisulfite de soude et au chlorhydrate de semi-carbazide pour donner une combinaison bisulfitique cristallisée et une semi-carbazone fusible à 142°. En traitant ce produit par le bromure d'éthyle en présence d'amidure de sodium on le transforme en p. méthoxyphényl 3 heptanone 4. $\text{CH}^3\text{OC}^6\text{H}^4 (\text{C}^2\text{H}^5) \text{CH}.\text{CO}.\text{C}^3\text{H}^7$ dont nous possédons un échantillon au laboratoire (1). Ainsi le produit d'isomérisation de l'oxyde p. méthoxyphényl 1 pentène 1 est uniquement constitué par de la p. méthoxyphényl 1 pentanone 2.

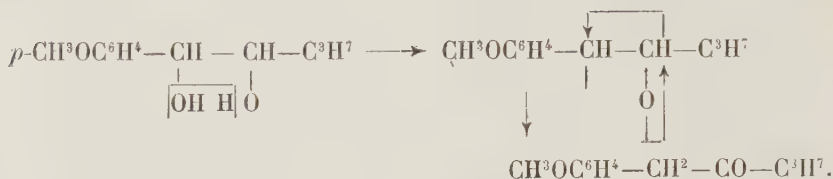
5) PRÉPARATION DE LA P. MÉTHOXYPHÉNYL 3 HEPTANONE 4. — Dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux, on introduit 2 gr. 3 d'amidure de sodium finement pulvérisé et 50 cm³ d'éther anhydre. On fait tomber par petites portions, au moyen d'une ampoule à brome, 10 gr. de p. méthoxyphényl 1 pentanone 2 régénéré de sa semi-carbazone. Quand toute la cétone est ajoutée, on chauffe pendant une demi-heure. On fait alors tomber goutte à goutte 5 gr. de bromure d'éthyle. Finalement on chauffe encore une demi-heure au bain-marie, on jette la solution sur la glace, on décante la couche éthérée, on lave, on sèche les éthers et on les distille au bain-marie. Le résidu bout à 163-167° sous 18 mm. Cette huile, dissoute dans l'alcool, traitée par une solution aqueuse de chlorhydrate de semicarbazide et d'acétate de soude à parties égales fournit une semicarbazone identifiée avec celle de la p. méthoxyphényl 3 heptanone 4 fusible à 137°.

B) Etude de la déshydratation du para-méthoxyphényl 1 pentanediol 1.2. Formation de p. méthoxyphényl 1 pentanone 2.

Ce glycol, dont nous n'avons pu isoler qu'une seule forme stéréoisomère, a été préparé par deux méthodes différentes comme il est décrit ci-dessus. Il se déshydrate sous l'action de l'acide sulfurique à 20 0/0 par départ de l'oxydryle voisin du radical aro-

(1) Cette cétone a été préparée par M. WEILL à partir de l'iodhydrine du para-méthoxyphényl 4 heptanediol 1.2.

matique et formation de la p. méthoxyphényl 1 pentanone 2 suivant le schéma :



1) PRÉPARATION DU P. MÉTHOXYPHÉNYL 1 PENTANEDIOL 1.2. — Ce glycol a été préparé par deux méthodes différentes ; soit par action de l'acétate de soude anhydre sur le p.-méthoxyphényl 1 dibromo 1.2 pentane, soit par hydratation de l'oxyde correspondant.

a) *Préparation de l'éther acétique du p. méthoxyphényl 1 pentanediol 1.2 et saponification de cet éther.*

60 gr. de dibromure dissous dans 300 cm³ d'acide acétique sont chauffés à reflux au bain d'huile pendant 12 heures à 140-160° avec 117 gr. d'acétate de soude anhydre. Le diacétate liquide isolé est saponifié avec 50 gr. de potasse alcoolique dans 250 cm³. Le produit, isolé après le traitement habituel, est soumis à l'entraînement à la vapeur d'eau pour éliminer le monobromure formé. La partie non entraînée est épuisée à l'éther. Les éthers séchés et distillés au bain-marie laissent un résidu qui distille à 204-205° sous 18 mm. et qui se prend en masse par refroidissement (Rendement 5 gr.). Cristallisé dans l'éther et l'éther de pétrole il fond à 42°.

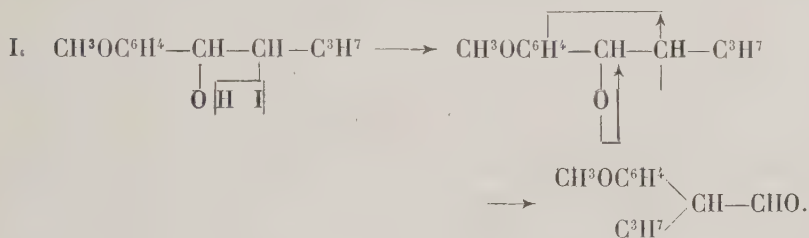
Analyse. — Substance 70 gr. 1055 ; CO₂, 0 gr. 26455 ; H₂O, 0 gr. 0835. Trouvé : C 0/0, 68,36 ; H 0/0, 8,79 ; Calculé pour C¹²H¹⁸O³ ; C 0/0, 68,57 ; H 0/0, 8,57.

b) *Hydratation de l'oxyde de p.-méthoxyphényl 1 pentène 1.* — 19 gr. d'oxyde de p. méthoxyphényl 1 pentène 1 non distillé sont chauffés à reflux avec 190 cm³ d'eau et deux gouttes d'acide chlorhydrique concentré pendant 5 jours. Le mélange est soumis à l'entraînement d'eau pour éliminer l'oxyde et son produit d'isomérisation. La partie non entraînée est constituée par une huile qui distille à 202-208° sous 17 mm., se prend en masse après refroidissement et fond à 42-43°.

2) DÉSHYDRATATION DU P. MÉTHOXYPHÉNYL 1 PENTANEDIOL 1.2. — 2 gr. de glycol fusible à 42° sont chauffés pendant trois heures avec 50 cm³ d'acide sulfurique 4 20 0/0. On épuise à l'éther et isole une huile, qui, traitée par le chlorhydrate de semicarbazide, donne une semicarbazone. Cristallisée dans l'alcool elle fond à 142° et a été identifiée avec la semicarbazone de la p. méthoxyphényl 1 pentanone 2.

C) Etude de l'enlèvement de HI à l'iodhydrine du para-méthoxyphényl 1 pentanediol 1.2 par l'oxyde jaune de mercure. Formation du p.-méthoxyphényl 2 pentanal 1 et de p.-méthoxyphényl 1 pentanone 1.

Cette iodhydrine préparée comme ses homologues se décompose sous l'action de l'oxyde jaune de mercure, par départ de l'acide iodhydrique, migration simultanée du radical anysile et de l'atome d'hydrogène et formation du p. méthoxyphényl 2 pentanal 1 et de la p.-méthoxyphényl 1 pentanone 1.



1) PRÉPARATION DE L'IODHYDRINE DE P. MÉTHOXYPHÉNYL 1 PENTANEDIOL 1.2 ET ACTION DE L'OXYDE JAUNE DE MERCURE SUR CETTE IODHYDRINE. — A 36 gr. de p. méthoxyphényl 1 pentène 1 dissous dans 160 cm³ d'éther humide, on ajoute 22 gr. d'oxyde jaune de mercure et 55 gr. d'iode par petites portions. On ajoute alors encore 22 gr. d'oxyde jaune de mercure et on laisse reposer 24-36 heures. Après le traitement habituel, on isole un produit huileux

qu'on agite avec une solution concentrée de bisulfite de sodium. On essore la combinaison bisulfitique que l'on lave à l'éther.

a) *Elude de la combinaison bisulfitique.* — Dans l'essai décrit ci-dessus on obtient 23 gr. de combinaison bisulfitique, dont on régénère par chauffage avec de l'acide sulfurique à 10 0/0 une huile distillant à 157-158° sous 17 mm., D_4^{20} , 1,0287, n_D^{20} , 1,15169, combinable au chlorhydrate de semicarbazide. La semicarbazone obtenue, cristallisée dans l'alcool, est fusible à 97°. Le produit régénéré de la semicarbazone est constitué par du p. méthoxyphényl 2 pentanal 1, son oxydation décrite ci-dessous fournit un acide qui possède le même nombre d'atomes de carbone que l'aldéhyde dont on est parti.

b) *Oxydation du paraméthoxyphényl 2 pentanal 1.* — A une solution préparée avec 4 gr. de nitrate d'argent, on ajoute 2 gr. d'aldéhyde dissous dans l'alcool. On précipite alors l'oxyde d'argent par une solution aqueuse de 3 gr. de potasse à 15 0/0. On ajoute encore un peu d'alcool pour solubiliser autant que possible le produit et on chauffe le mélange au bain-marie pendant deux heures. Après refroidissement et séparation de l'argent et de l'oxyde d'argent par filtration on distille l'alcool et on épuise à l'éther. La solution alcaline est diluée par l'eau pour en séparer les produits neutres. Les eaux sont ensuite acidifiées par l'acide chlorhydrique pour mettre en liberté l'acide formé. On épuise à l'éther, on distille les éthers. Le résidu se prend en masse. Cristallisé dans l'éther de pétrole il fond à 74-75°.

Analyse. — Substance : 0 gr. 435 ; CO_2 , 0 gr. 28765 ; H_2O , 0 gr. 0805. Trouvé : C 0/0, 69,1 ; H 0/0, 7,88 ; Calculé pour $C^{12}H^{16}O^3$: C 0/0, 69,23 ; H 0/0, 7,69.

c) *Examen des eaux-mères de la combinaison bisulfitique.* — Les eaux essorées de la combinaison bisulfitique sont épuisées à l'éther ; les éthers neutralisés, lavés à l'eau séchés et distillés au bain-marie laissent un résidu qui distille à 169-172° sous 22 mm. et donnent une semicarbazone identifiée avec la semicarbazone de la p. méthoxyphényl 1 pentanone 1 préparée par LAYRAUD (1).

(1) LAYRAUD, *Bull. Soc. Chim.* [3], 35, 233 (1906).

CONCLUSIONS

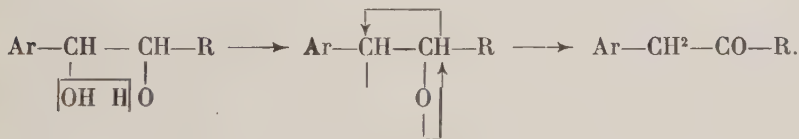
CONCLUSIONS EXPERIMENTALES

I. — ARYLALCOYLGLYCOLS SYMÉTRIQUES Ar-CHOH-CHOH-R

1) Il a été préparé quelques arylalcoylglycols dans lesquels Ar est soit un phényle, soit un anisyle et R successivement un méthyle, un éthyle, un propyle, un isopropyle ou un benzyle.

2) Les deux formes diastérisomères de ces glycols s'obtiennent, soit par saponification des acétates, au moyen de la potasse alcoolique, soit par saponification des dibromures au moyen du carbonate de sodium, soit par hydratation des oxydes d'éthylène correspondants. Les deux formes s'obtiennent tantôt simultanément, tantôt séparément.

3) Ces glycols se déshydratent sous l'influence de l'acide sulfurique dilué, en cétones $\text{Ar-CH}^2\text{-CO-R}$ par perte de l'oxhydryle voisin du radical aromatique et migration d'hydrogène suivant le schéma :



II. — OXYDES D'ÉTHYLÈNE Ar-CH-O-CH-R

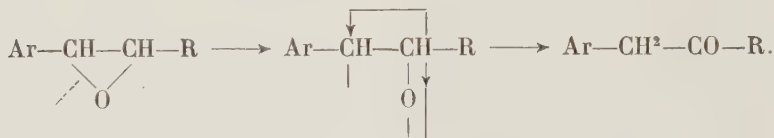
1) Il a été préparé un certain nombre d'oxydes d'éthylène disubstitués de formule Ar-CH-O-CH-R , dans lesquels Ar est soit

un phényle, soit un anisyle et R successivement un méthyle, un éthyle, un propyle, un isopropyle et un benzyle.

2) Ces oxydes s'obtiennent par oxydation au moyen de l'acide perbenzoïque des dérivés éthyléniques Ar-CH=CH-R , eux-mêmes obtenus par déshydratation des alcools secondaires $\text{Ar-CHOH-CH}^2\text{-R}$ résultant de la condensation des halogénures de magnésium alcoyle avec les aldéhydes benzoïque ou anisique.

3) Ces oxydes, sous l'influence de catalyseurs, s'isomérisent par rupture de la liaison de l'oxygène pontal avec le carbone voisin

du radical aromatique, migration de l'atome d'hydrogène et formation des cétones $\text{Ar-CH}^2\text{-CO-R}$ suivant le schéma :



III. — IODHYDRINES DÉRIVÉES DES ARYLALCOYLGLYCOLS

Il a été préparé quelques iodhydrines dérivées des arylalcoylglycols pour lesquels Ar est un phényle ou un anisyle et R un méthyle, un éthyle, un propyle, un isopropyle et un benzyle.

Ces iodhydrines répondent aux deux types suivants :



A) Iodhydrines de structure Ar-CHI-CHOH-R

1) Ces composés sont obtenus par action de l'acide iodhydrique sur les oxydes d'éthylène correspondants signalés ci-dessus.

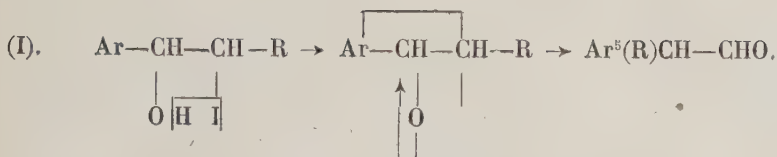
2) L'élimination de HI dans ces iodhydrines, au moyen du nitrate d'argent, conduit à la formation d'alcool vinylique Ar-CH=COH-R , qui, secondairement, fournit la cétone $\text{Ar-CH}^2\text{-CO-R}$.

B) Iodhydrines de structure Ar-CHOH-CHI-R

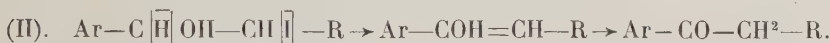
1) Ces iodhydrines ont été obtenues par action de l'acide hypoiodeux naissant sur les dérivés éthyléniques Ar-CH=CH-R .

2) L'élimination de HI dans les iodhydrines Ar-CHOH-CHI-R , au moyen du nitrate d'argent ou de l'oxyde jaune de mercure conduit soit exclusivement aux aldéhydes Ar(R)CH-CHO(I) , soit aux cétones $\text{Ar-CO-CH}^2\text{-R (II)}$, soit simultanément à l'un et à l'autre de ces deux produits ; le mécanisme de ces deux réactions est exposé ci-après :

a) Les produits aldéhydiques sont obtenus par départ de l'iode et de l'hydrogène oxydrique et migration du radical arylé. Ce mécanisme s'observe d'une manière exclusive, d'une part pour $\text{Ar=C}^6\text{H}^5$ et R=CH^3 ou C^3H^7 , et d'autre part pour $\text{Ar=CH}^3\text{OC}^6\text{H}^4$ et $\text{R=C}^2\text{H}^5$.



b) Les produits cétoniques (II) sont obtenus par départ de l'iode et de l'hydrogène non oxhydrylique avec formation d'alcool vinylique. $\text{Ar}-\text{COH}=\text{CH}-\text{R}$ non stable qui secondairement fournit la cétone $\text{Ar}-\text{CO}-\text{CH}^2-\text{R}$. Ce mécanisme s'obtient d'une manière exclusive pour $\text{Ar}=\text{C}^6\text{H}^5$ et $\text{R}=\text{C}^2\text{H}^5$ ou $i\text{-C}^3\text{H}^7$.



c) On obtient simultanément l'un ou l'autre des deux isomères aldéhydique ou cétonique d'une part pour $\text{Ar}=\text{C}^6\text{H}^5$ et $\text{R}=\text{C}^6\text{H}^5-\text{CH}^2$ et d'autre part pour $\text{Ar}=\text{CH}^3\text{OC}^6\text{H}^4$ et $\text{R}=\text{CH}^3$ ou $n\text{C}^3\text{H}^7$.

CONCLUSIONS THEORIQUES

I. — CAPACITÉS AFFINITAIRES COMPARÉES DES RADICAUX CYCLIQUES ET ACYCLIQUES

La déshydratation des arylalcoyglycols $\text{Ar}-\text{CHOH}-\text{CHOH}-\text{R}$, l'isomérisation des oxydes d'éthylène $\text{Ar}-\text{CH}-\text{O}-\text{CH}-\text{R}$, la fixation de

IOH sur les dérivés non saturés $\text{Ar}-\text{CH}=\text{CH}-\text{R}$ nous ont permis de comparer les capacités affinitaires des radicaux cycliques et acycliques et de confirmer la règle déjà établie à savoir que les capacités affinitaires des radicaux cycliques sont supérieures à celles des radicaux-acycliques.

II. — INFLUENCE DE LA NATURE DES RADICAUX SUR LE MÉCANISME DE LA RÉACTION D'ÉLIMINATION DE HI DANS LES IODHYDRINES $\text{Ar}-\text{CHOH}-\text{CHI}-\text{R}$

L'élimination de HI dans les iodhydrines de structure $\text{Ar}-\text{CHOH}-\text{CHI}-\text{R}$ peut s'effectuer suivant deux mécanismes différents et donner ainsi lieu à deux réactions distinctes, l'une

transpositrice, dans laquelle c'est l'hydrogène de l'oxhydyle qui est éliminé, et l'autre non transpositrice, dans laquelle c'est l'autre hydrogène de la fonction alcool qui est éliminé. Ces réactions peuvent avoir lieu simultanément ou exclusivement suivant la nature des substituants Ar et R.

Ces radicaux exercent donc, à distance, une influence remarquable sur les atomes d'hydrogène de la fonction alcool voisine pour en modifier alternativement la stabilité.

Bien que ces radicaux présentent des capacités affinitaires différentes, les rapports entre celles-ci et l'influence sur la stabilité des hydrogènes de la fonction alcool n'a pas pu être précisée.



DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

ELECTRODE A QUINHYDRONE : Théories, applications.

Vu et approuvé :

Paris, le 3 juin 1929.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

CH. MAURAIN

Vu et permis d'imprimer :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

S. CHARLÉTY.

